

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-017028

(43)Date of publication of application : 18.01.2000

(51)Int.Cl.

C08F290/00
C08F 2/44
C08F 2/48
C08F 20/20
C08L 27/12
C08L 83/10
G02B 1/11
// C08F214/18
C09D 4/06

(21)Application number : 11-119611

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 27.04.1999

(72)Inventor : WATANABE FUSAKA
HASHIGUCHI YUICHI
NISHIKAWA AKIRA
SATO HOZUMI

(30)Priority

Priority number : 10120285 Priority date : 30.04.1998 Priority country : JP

(54) CURABLE RESIN COMPOSITION AND ANTIREFLECTION FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable resin composition capable of forming cured films excellent in clarity, low in refractive index and, in addition, excellent in mar resistance and anti-fouling properties, and an antireflection film by using the cured film.

SOLUTION: The curable resin composition comprises (A) an olefinic polymer having a polysiloxane segment in the main chain, a fluorine content of not less than 30 wt.% and a number average molecular weight of not less than 5,000 in terms of polystyrene, (B) a polyfunctional (meth)acrylate compound having two or more (meth)acryloyl groups in the molecule, (C) a radiation polymerization initiator, and a solvent. It is possible to add a fluoropolymer other than the component (A) at this composition. A desired antireflection film is composed of a cured product of the curable resin composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The olefin system polymer whose fluorine content have a polysiloxane segment in a principal chain and is 30 % of the weight or more and whose number average molecular weight by polystyrene conversion is 5000 or more, the polyfunctional (meta) acrylate compound which contains two or more acryloyl (meta) radicals in (B)1 molecule, and the hardenability resin constituent characterized by containing (C) radiation polymerization initiator.

[Claim 2] The antireflection film characterized by consisting of a hardened material of a hardenability resin constituent according to claim 1.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the hardenability resin constituent and antireflection film which can form the hardening film excellent in hardenability, abrasion-proof nature, transparency, and a low reflection factor property about a hardenability resin constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art] In various kinds of indicating equipments (display unit), various development is seen with development of current and multimedia. And in what is used outdoors especially focusing on portable among various kinds of displays, improvement in that visibility has become increasingly important, the need person is required to make it more legible also in the large display module, and this matter has been a technical technical problem as it is.

[0003] Covering the antireflection film which consists of low refractive-index ingredients to the substrate of a display as a way stage for raising the visibility of a display conventionally is performed, and the approach of forming the thin film of a fluorine compound with vacuum deposition, for example is learned as an approach of forming an antireflection film. it is alike, and in recent years, centering on the liquid crystal display, it is low cost and the appropriate technique which can moreover form an antireflection film also to a large-sized display is searched for. However, when based on vacuum deposition, since vacuum devices are moreover needed, it is difficult [it / it is difficult to form a uniform antireflection film at high effectiveness to the substrate of a large area, and] to make cost low.

[0004] From such a situation, a fluorine system polymer with a low refractive index is dissolved in an organic solvent, a liquefied constituent is prepared, and the approach of forming an antireflection film is examined by applying this on the surface of a substrate. For example, applying a fluorination alkyl silane on the surface of a substrate by JP,64-1527,A is proposed, and the approach of applying the fluorine system polymer which has specific structure is proposed by JP,6-115023,A. Moreover, the approach of applying the fluorine-containing coat material of an ultraviolet curing mold is proposed by JP,8-100136,A.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since the antireflection film formed by carrying out the coat of the conventional fluorine system ingredient is a heat-curing mold, it has the fault that a cure rate is low and inferior to productivity. Moreover, ultraviolet curing mold fluorine system coat material does not have the enough abrasion-proof nature of the coat obtained, and when it grinds repeatedly especially, it has the problem that an antireflection film layer will separate. There was a fault that the halogen containing solvent which an antireflection film is located in the outermost layer of drum of a display on the other hand in many cases, and becomes what a constituent cannot dissolve in a common solvent easily if you are going to make it increase a fluorine content in order to reduce the surface energy of a coat, and is regarded as questionable at an expensive price and in environment after all although it is desirable that dirt, such as a fingerprint which adhered to this for this reason, can be wiped off easily had to be used.

[0006] This invention is made against the background of the above situations, and the object can be excellent in transparency, and can demonstrate the good acid-resisting effectiveness with a low refractive index, can form continuously the hardening film which was further excellent in abrasion-proof nature and antifouling property, and is to offer the hardenability resin constituent which may moreover dissolve in a common hydrocarbon system solvent. Other objects of this invention have high transparency, and are to offer the antireflection film which has the abrasion-proof nature which was moreover excellent.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The hardenability resin constituent of this invention has a polysiloxane

segment in the (A) principal chain. The olefin system polymer whose fluorine content is 30 % of the weight or more and whose number average molecular weight by polystyrene conversion is 5000 or more (it is called "(A) component" below.) The polyfunctional (meta) acrylate compound which contains two or more acryloyl (meta) radicals in (B)1 molecule (it is called "(B) component" below.) And (C) radiation polymerization initiator (it is called "(C) component" below.) It is characterized by containing. Moreover, the antireflection film of this invention is characterized by consisting of a hardened material of the above-mentioned hardenability resin constituent.

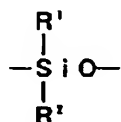
[0008]

[Embodiment of the Invention] In the hardenability resin constituent of <olefin system polymer> this invention, it has a polysiloxane segment in a principal chain, and a fluorine content is 30 % of the weight or more, and the (A) component which the number average molecular weight by polystyrene conversion becomes from the olefin system polymer (henceforth "a specific fluorine system polymer") which is 5000 or more contains as an indispensable component. In this invention, a specific fluorine system polymer is an olefin system polymer which has the polysiloxane segment expressed with the following general formula 1 in a principal chain, and the rate of the polysiloxane segment concerned in a specific fluorine system polymer is usually made into 0.1-10-mol %.

[0009]

[Formula 1]

一般式 1



The inside of a formula, and R1 And R2 It may be the same, or you may differ and a hydrogen atom, an alkyl group, an alkyl halide radical, or an aryl group is shown.

[0010] Moreover, the number average molecular weight by the polystyrene conversion from which a fluorine content is 30 - 70% of the weight of a thing preferably 30% of the weight or more, and a specific fluorine system polymer is further obtained by gel permeation chromatography is the thing of 10000-500000 preferably 5000 or more. The value and number average molecular weight with which the fluorine content was measured by the alizarin complex method here are a value when using a tetrahydrofuran as an expansion solvent.

[0011] The specific fluorine system polymer in this invention (a) fluorine content olefin compound (henceforth "(a) component"), (b) This (a) component and other copolymerizable monomer compounds (it is called "(b) component" below.) ") And (c) azo content polysiloxane compound (it is called "(c) component" below.) The need is accepted at a list and it is (d) reactivity emulsifier (it is called "(d) component" below.). It can obtain by making it react.

[0012] As a component, the compound which has the partial saturation double bond of at least one polymerization nature and at least one fluorine atom can be mentioned. (a) As the example For example, (1) tetra-FURORO ethylene, a hexa FURORO propylene, 3 and 3, 3-truffe ROROPURO pyrene, FURORO olefins, such as chloro TORIFURORO ethylene; (2) alkyl perphloro vinyl ether or alkoxy alkyl perphloro vinyl ether; (3) perphloro (methyl vinyl ether), Perphloro (ethyl vinyl ether), perphloro (propyl vinyl ether), Perphloro (butyl vinyl ether), Perphloro (alkoxy alkyl vinyl ether), such as perphloro (alkyl vinyl ether); (4) perphloro (propoxy propyl vinyl ether), such as perphloro (isobutyl vinyl ether); (5) TORIFURORO ethyl (meta) acrylate, Fluorine content (meta) acrylate, such as tetra-FURORO propyl (meta) acrylate, OKUTAFURORO pentyl (meta) acrylate, and heptadeca FURORODESHIRU (meta) acrylate; others can be mentioned. These compounds are independent or can use two or more sorts together. Among more than, FURORO olefins, perphloro (alkyl vinyl ether), or perphloro (alkoxy alkyl vinyl ether) is especially desirable, and it is desirable to use it combining these further. It is desirable to specifically use a kind chosen from from among a hexa FURORO propylene, perphloro propyl vinyl ether, or perphloro propoxy propyl vinyl ether or two sorts or more.

[0013] (a) As an example of a component and the copolymerizable (b) component (1) The methyl vinyl ether, ethyl vinyl ether, n-propyl vinyl ether, Isopropyl vinyl ether, n-butyl vinyl ether, isobutyl vinyl ether, tert-butyl vinyl ether, n-pentyl vinyl ether, n-hexyl vinyl ether, n-octyl vinyl ether, n-dodecyl vinyl ether, lauryl vinyl ether, Cetyl vinyl ether, 2-ethylhexyl vinyl ether, ethylene glycol butyl vinyl ether, Diethylene-glycol mono-vinyl ether, the triethylene glycol methyl vinyl ether, Alkyl vinyl ether or cycloalkyl vinyl

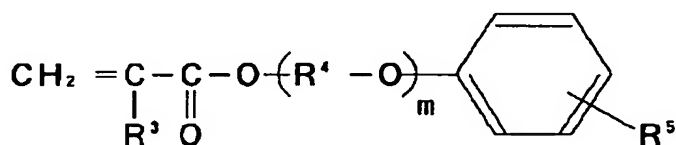
ether; (2) vinyl acetate, such as cyclohexyl vinyl ether, Propionic-acid vinyl, butanoic acid vinyl, vinyl pivalate, caproic-acid vinyl, Carboxylic-acid vinyl ester; (3) ethylene, such as BASA tic acid vinyl, stearin acid vinyl, and a benzoic acid, Alpha olefin; (4) styrene, such as a propylene and isobutene, Alpha methyl styrene, o-methyl styrene, m-methyl styrene, p-methyl styrene, p-tert-butyl styrene, diisopropenylbenzene, o-chloro styrene, m-chloro styrene, p-chloro styrene, 1, and 1-diphenylethylene, p-methoxy styrene, N, and N-dimethyl-p-amino styrene, N, and N-diethyl-p-amino styrene, Carboxyl group content compounds, such as vinyl aromatic compound; (5) (meta) acrylic acids, such as vinylpyridine and a vinyl imidazole, a crotonic acid, a maleic acid, a fumaric acid, and an itaconic acid;

[0014] (6) Methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, Propyl (meta) acrylate, isopropyl (meta) acrylate, Butyl (meta) acrylate, isobutyl (meta) acrylate, tert-butyl (meta) acrylate, Pentyl (meta) acrylate, amyl (meta) acrylate, isoamyl (meta) acrylate, Hexyl (meta) acrylate, heptyl (meta) acrylate, octyl (meta) acrylate, Iso octyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, Nonyl (meta) acrylate, DESHIRU (meta) acrylate, isodecyl (meta) acrylate, Undecyl (meta) acrylate, dodecyl (meta) acrylate, Lauryl (meta) acrylate, stearyl (meta) acrylate, Alkyl (meta) acrylate, such as isostearyl (meta) acrylate; (7) hydroxyethyl (meta) acrylate, Hydroxyalkyl (meta) acrylate; (8) phenoxy ethyl (meta) acrylate, such as hydroxypropyl (meta) acrylate and hydroxy butyl (meta) acrylate, Phenoxy alkyl (meta) acrylate, such as 2-hydroxy-3-phenoxy propyl (meta) acrylate; (9) methoxy ethyl (meta) acrylate, Alkoxy alkyl (meta) acrylate, such as ethoxyethyl (meta) acrylate, propoxy ethyl (meta) acrylate, butoxy ethyl (meta) acrylate, and methoxy butyl (meta) acrylate; [0015] (10) Polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, ethoxy diethylene-glycol (meta) acrylate, Methoxy polyethylene-glycol (meta) acrylate, phenoxy polyethylene-glycol (meta) acrylate, Polyethylene-glycol (meta) acrylate, such as nonyl phenoxy polyethylene-glycol (meta) acrylate; (11) polypropylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Methoxy polypropylene-glycol (meta) acrylate, ethoxy polypropylene-glycol (meta) acrylate, Polypropylene-glycol (meta) acrylate, such as nonyl phenoxy polypropylene-glycol (meta) acrylate; (12) cyclohexyl (meta) acrylate, 4-butyl cyclohexyl (meta) acrylate, dicyclopentanyl(metha) acrylate, JISHIKURO pentenyl (meta) acrylate, dicyclopentadienyl (meta) acrylate, Bornyl (meta) acrylate, isobornyl (meta) acrylate, Cycloalkyl (meta) acrylate, such as tricyclo deca nil (meta) acrylate; acrylate (meta), such as a compound expressed with (13) benzyl (meta) acrylate, tetrahydrofurfuryl (meta) acrylate and the following general formula 2 - a general formula 4;

[0016]

[Formula 2]

— 般 式 2

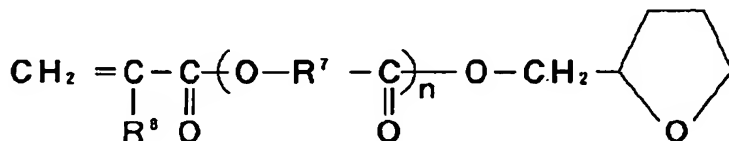


(R3 shows a hydrogen atom or a methyl group among a formula, R4 shows the alkylene group of carbon numbers 2-6, and R5 shows a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-12.) m is the integer of 0-12.

[0017]

[Formula 3]

— 般 式 3

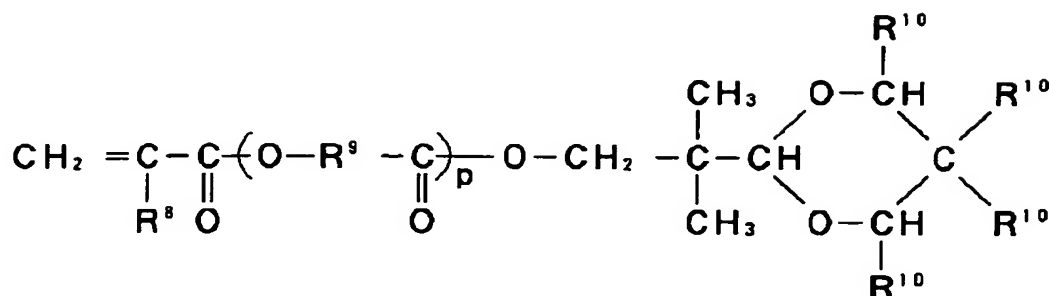


(R6 shows a hydrogen atom or a methyl group among a formula, and R7 shows the alkylene group of carbon numbers 2-8.) n is the integer of 1-8.

[0018]

[Formula 4]

一般式 4



(R⁸ shows a hydrogen atom or a methyl group among a formula, R⁹ shows the alkylene group of carbon numbers 2-8, and R¹⁰ shows a hydrogen atom or a methyl group.) p is the integer of 1-8.

[0019] (14) Acryloyl morpholine, diacetone (meta) acrylamide, Iso butoxy methyl (meta) acrylamide, dimethylaminoethyl (meta) acrylamide, Diethylaminoethyl (meta) acrylamide, dimethylaminopropyl (meta) acrylamide, tert-octyl (meta) acrylamide, the 7-amino -3, 7-dimethyl octyl (meta) acrylamide, Acrylamide (meta); (15) crotonic-acid methyls, such as N and N-dimethyl (meta) acrylamide, N, and N-diethyl (meta) acrylamide, Ethyl crotonate, crotonic-acid propyl, crotonic-acid butyl, methyl cinnamate, Unsaturated-carboxylic-acid ester, such as ethyl cinnamate, cinnamic-acid propyl, cinnamic-acid butyl, dimethyl itaconate, itaconic-acid diethyl, maleic-acid dimethyl, a diethyl maleate, dimethyl fumarate, and diethyl fumarate;

[0020] (16) (meta) Acrylonitrile, alpha-chloro acrylonitrile, alpha-chloro methylacrylonitrile, alpha-methoxy acrylonitrile, alpha-ethoxy acrylonitrile, crotonic-acid nitril, cinnamic-acid nitril, Unsaturated nitrile; (17) 2-hydroxyethyl vinyl ether, such as dinitrile itaconate, dinitrile maleate, and dinitrile fumarate, 2-hydroxypropyl vinyl ether, 3-hydroxypropyl vinyl ether, 3-hydroxy butyl vinyl ether, 4-hydroxybutyl vinyl ether, The hydroxyl-group content vinyl ether; (18) 2-hydroxyethyl allyl compound ether, such as 5-hydroxy pentyl vinyl ether and 6-hydroxy hexyl vinyl ether, N-vinyl lactams, such as hydroxyl-group content allyl compound ether; (19) N-vinyl-2-pyrrolidones, such as 4-hydroxybutyl allyl ether and glycerol monoallyl ether, and an N-vinyl-2-caprolactam; others can be mentioned. Especially, 2-hydroxyethyl vinyl ether and 2-hydroxy butyl vinyl ether are used preferably. These compounds are independent or can use two or more sorts together. The specific fluorine system polymer which has a functional group can be obtained by furthermore copolymerizing the monomer containing the epoxy group, the isocyanate radical, and various kinds of other functional groups other than the above-mentioned monomer.

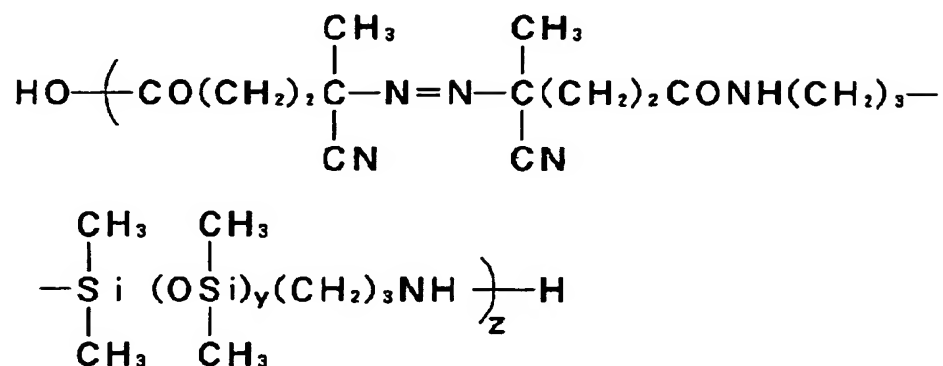
[0021] From the point which makes high yield in the polymerization reaction for obtaining a specific fluorine system polymer among the above-mentioned monomer compounds, alkyl vinyl ether, cycloalkyl vinyl ether, or carboxylic-acid vinyl ester is used suitably. It is desirable to, use low-molecular-weight monomers, such as the methyl vinyl ether, ethyl vinyl ether, n-propyl vinyl ether, isopropyl vinyl ether, isobutyl vinyl ether, vinyl acetate, propionic-acid vinyl, butanoic acid vinyl, and vinyl pivalate, on the other hand from the point which makes high the fluorine content in a specific fluorine system polymer. Furthermore, in order to make high the degree of hardness of the thin film after hardening of a hardenability resin constituent and to make a refractive index low, it is effective to use alicyclic monomers, such as letter monomers of branching, such as isopropyl vinyl ether, isobutyl vinyl ether, tert-butyl vinyl ether, and vinyl pivalate, and cyclohexyl vinyl ether.

[0022] (c) ***** the azo content polysiloxane compound of a component is indicated to be by -N=N- while containing easy azo, it is the compound which has the polysiloxane segment expressed with said general formula 1, for example, can manufacture by the approach indicated by JP,6-93100,A. (c) As an example of a component, the compound expressed with the following general formula 5 can be mentioned.

[0023]

[Formula 5]

一般式 5



It is $y=10-500$ and $z=1-50$ among a formula. (c) As a commercial item of the compound which can be used as a component, "VPS-0501", "VPS-1001" (above, Wako Pure Chem industrial company make), etc. can be mentioned, for example.

[0024] The combination with desirable above-mentioned (a) component, (b) component, and (c) component For example, (1) FURORO olefin / alkyl vinyl ether / poly dimethylsiloxane unit, (2) A FURORO olefin / perphloro (alkyl vinyl ether) / alkyl vinyl ether / poly dimethylsiloxane unit, (3) A FURORO olefin / perphloro (alkoxy alkyl) vinyl ether / alkyl vinyl ether / poly dimethylsiloxane unit, (4) A FURORO olefin / (perphloro alkyl) vinyl ether / alkyl vinyl ether / poly dimethylsiloxane unit, (5) They are a FURORO olefin / (perphloro alkoxy alkyl) vinyl ether / alkyl vinyl ether / poly dimethylsiloxane unit.

[0025] the structural unit which originates in the (a) component in the specific fluorine system polymer of this invention -- 20 - 70-mol % -- desirable -- 25 - 65-mol % -- it is 30 - 60-mol % still more preferably. (a) The fluorine content in the specific fluorine system copolymer with which the rate of the structure monomer originating in a component is obtained less than [20 mol %] tends to become [too little], and the hardened material of the hardenability resin constituent obtained cannot become what has a refractive index low enough easily. If the rate of the structural unit originating in the (a) component exceeds 70-mol %, while the solubility to the organic solvent of the specific fluorine system polymer obtained will fall remarkably on the other hand, the hardenability resin constituent obtained becomes what has small transparency and the adhesion to a base material.

[0026] the structural unit which originates in the (b) component in a specific fluorine system polymer -- 10 - 70-mol % -- desirable -- 15 - 65-mol % -- it is 30 - 60-mol % still more preferably. (b) Less than [10 mol %], as for the hardened material by the hardenability resin constituent, the rate of the structural unit originating in a component will become that to which transparency and the optical property of a low reflection factor got worse, if a specific fluorine system polymer becomes what was inferior in the solubility to an organic solvent and exceeds 70-mol %.

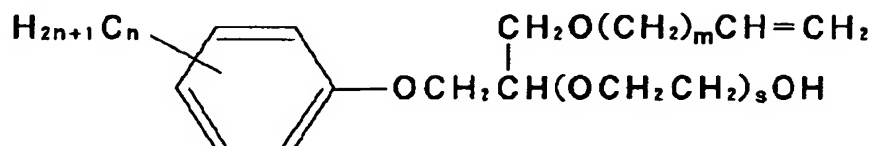
[0027] (c) Although itself is a heat radical generating agent and the azo content polysiloxane of a component has the operation as a polymerization initiator in the polymerization reaction for obtaining a specific fluorine system polymer, it can also use other radical initiators together. the polysiloxane segment as which the rate of the structural unit originating in the (c) component in a specific fluorine system polymer is expressed in a general formula 1 -- 0.1 - 20-mol % -- it is 0.1 - ten-mol the rate used as % still more preferably 0.1 - 15-mol% preferably. When becoming a thing inferior to transparency and using as paint, HAJIKI etc. becomes easy to generate the specific fluorine system polymer obtained when the rate of a polysiloxane segment of being expressed with a general formula 1 exceeds 20-mol % at the time of spreading.

[0028] In this invention, it is desirable to use a reactant emulsifier as a monomer component as a (d) component further in addition to the above (a) - (c) component. When using a specific fluorine system polymer as paint by using this (d) component, good spreading nature and leveling nature can be obtained. Especially as this reactant emulsifier, it is desirable to use a nonionic reactivity emulsifier. As an example of a nonionic reactivity emulsifier, the compound shown, for example by the following general formula 6 can be mentioned.

[0029]

[Formula 6]

一般式 6



Among a formula, n, m, and s show a repeat unit, and it is desirable that it is n=1-20, m=0-4, and s=3-50. (d) As a commercial item of the compound which can be used as a component, "ADEKA rear soap NE-5", "ADEKA rear soap NE-10", "ADEKA rear soap NE-20", "ADEKA rear soap NE-30", "ADEKA rear soap NE-40" (above, Asahi Denka Kogyo K.K. make), etc. can be mentioned, for example.

[0030] In a specific fluorine system polymer, the percentage of the configuration unit of (d) component origin is usually 0 - ten-mol %, and is 0.1 - five-mol % preferably. If this rate exceeds ten-mol %, since the hardenability resin constituent obtained becomes what was tinctured with adhesiveness, when handling becomes difficult and it uses it as paint, moisture resistance will fall.

[0031] (d) The desirable combination in the case of containing a component is as follows. (1) A FURORO olefin / alkyl vinyl ether / poly dimethylsiloxane unit / nonionic reactivity emulsifier, (2) A FURORO olefin / perphloro (alkyl vinyl ether) / alkyl vinyl ether / poly dimethylsiloxane unit / nonionic reactivity emulsifier, (3) A FURORO olefin / perphloro (alkoxy alkyl) vinyl ether / alkyl vinyl ether / poly dimethylsiloxane unit / nonionic reactivity emulsifier, (4) A FURORO olefin / (perphloro alkyl) vinyl ether / poly dimethylsiloxane unit / nonionic reactivity emulsifier, (5) A FURORO olefin / (perphloro alkoxy alkyl) vinyl ether / alkyl vinyl ether / poly dimethylsiloxane unit / nonionic reactivity emulsifier.

[0032] Either the emulsion-polymerization method using a radical polymerization initiator as a polymerization format for manufacturing a specific fluorine system polymer in this invention, a suspension-polymerization method a bulk-polymerization method or a solution polymerization method can be used, and a thing proper from actuation of a batch process, half-continuous system, or continuous system etc. also as polymerization actuation can be chosen.

[0033] (c) As a radical polymerization initiator which can be used together with a component For example, diacyl peroxide; (2) methyl ethyl ketone peroxide, such as (1) acetyl peroxide and benzoyl peroxide, Ketone-peroxides; (3) hydrogen peroxides, such as cyclohexanon peroxide, Hydroperoxide; (4) G tert-butyl peroxide, such as tert-butyl hydroperoxide and a cumene hydroperoxide, Dialkyl peroxide; (5) tert-butylperoxy acetate, such as dicumyl peroxide and JIRAU roil peroxide, Peroxy ester; (6) azobisisobutyronitrils, such as tert-butylperoxy pivalate, Persulfate, such as azo system compound; (7) ammonium persulfates, such as azobisiso valeronitrile, sodium persulfate, and potassium persulfate; others can be mentioned.

[0034] As an example of the above-mentioned radical polymerization initiator For example, perphloro ethyl iodide, perphloro propyl iodide, Perphloro butyl iodide, ethyl (perphloro butyl) iodide, Perphloro hexyl iodide, 2-(perphloro hexyl) ethyl iodide, Perphloro heptyl iodide, perphloro octyl iodide, 2-(perphloro octyl) ethyl iodide, perphloro DESHIRU iodide, 2-(perphloro DESHIRU) ethyl iodide, a hepta-FURORO-2-iodine propane, Perphloro-3-methylbutyl iodide, perphloro-5-methyl hexyl iodide, 2-(perphloro-5-methyl hexyl) ethyl iodide, perphloro-7-methyl octyl iodide, 2-(perphloro-7-methyl octyl) ethyl iodide, perphloro-9-methyl DESHIRU iodide, 2-(perphloro-9-methyl DESHIRU) ethyl iodide, 2, 2 and 3, and 3-tetra-FURORO propyl iodide, 1H, 1H, 5H-OKUTAFURORO pentyl iodide, 1H and 1H, and 7H-dodeca FURORO heptyl iodide, Iodine content fluorine compounds, such as tetra-FURORO -1, 2-diiodo ethane, OKUTAFURORO -1, 4-diiodo butane, dodeca FURORO -1, and 6-diiodo hexane, can be mentioned. An iodine content fluorine compound is independent, or can be used together with the above-mentioned organic peroxide, an azo system compound, or persulfate. Also in the radical polymerization initiator which can be used together with these (c) components, especially JIRAU roil peroxide is used preferably.

[0035] As for the polymerization reaction for obtaining a specific fluorine system polymer, it is desirable to carry out by the solvent system which used the solvent. as a desirable organic solvent, aromatic hydrocarbon; others, such as amides; (5) toluene, such as cyclic ether; (4) N,N-dimethylformamide, such as ketones; (3) tetrahydrofurans, such as ester; (2) acetones, such as (1) ethyl acetate, butyl acetate, isopropyl acetate, isobutyl acetate, and cellosolve acetate, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and a cyclohexanone, and dioxane, and N,N-dimethylacetamide, and a xylene, can be mentioned here, for example. Furthermore, the mixed activity of alcohols and the aliphatic hydrocarbon can also be carried out if needed. Especially, ethyl acetate, methyl isobutyl ketone, etc. are preferably used from the soluble point of

each component.

[0036] Although the specific fluorine system polymer obtained as mentioned above can use the reaction solution obtained by the polymerization reaction as a hardenability resin constituent as it is, it is also free to perform proper after treatment to a polymerization reaction solution. General reprecipitation processing represented by the purification approach of dropping a polymerization reaction solution to the insolubilization solvent of the specific fluorine system polymer concerned which consists of alcohol etc. as this after treatment, for example, and making the specific fluorine system polymer concerned solidifying can be performed, and the solution of a specific fluorine system polymer can be prepared by subsequently dissolving the solid copolymer obtained in a solvent. Moreover, what removed the residual monomer from the polymerization reaction solution can also be used as a solution of a specific fluorine system polymer as it is.

[0037] The (A) component which consists of a specific fluorine system polymer which constitutes the constituent of <fluorine system polymer of specification which denaturalized> this invention The copolymer which denaturalized by introducing a cross-linking functional group (it is also hereafter called a "cross-linking functional-group content copolymer".) you may be -- or the copolymer (it is also hereafter called a "photopolymerization nature machine content copolymer".) which denaturalized by introducing a photopolymerization nature machine you may be .

[0038] (1) A cross-linking functional-group content copolymer cross-linking functional-group content copolymer can be obtained from using the copolymeric monomer containing a cross-linking functional group as the aforementioned (b) component. As a cross-linking functional group, a hydroxyl group, a carboxyl group, the anhydride radical of dicarboxylic acid, an epoxy group, the amino group, a hydrolysis nature silyl radical, a silanol group, an isocyanate radical, a thiol group, etc. can be mentioned here, for example.

[0039] As a suitable example of the copolymeric monomer containing a cross-linking functional group For example, hydroxyethyl vinyl ether, hydroxy butyl vinyl ether, The monomer containing hydroxyl groups, such as hydroxyethyl (meta) acrylate, A vinyl acetic acid, a crotonic acid, a cinnamic acid, a maleic acid, a fumaric acid, an itaconic acid, The monomer containing carboxyl groups, such as a citraconic acid and an acrylic acid (meta), The monomer containing the anhydride radical of dicarboxylic acid, such as a maleic anhydride and phthalic anhydride, Vinyl glycidyl ether, allyl glycidyl ether, glycidyl (meta) acrylate, The monomer containing hydrolysis nature silyl radicals containing epoxy groups, such as crotonic-acid glycidyl ester and maleic-acid methyl glycidyl ester, such as a monomer and vinyltrimetoxysilane, etc. can be mentioned. Since the structure of cross linkage can be introduced into the hardening coat formed with the constituent concerned by adding the cross-linking compound which uses a cross-linking functional-group content polymer, and is mentioned later, and preparing the constituent of this invention as a specific fluorine system polymer (A), the hardening coat concerned has a high degree of hardness, and becomes that in which solvent resistance, chemical resistance, etc. were further excellent.

[0040] (2) Photopolymerization nature machine content copolymer : a photopolymerization nature machine content copolymer can be obtained by making the compound containing the cross-linking functional group, the radical in which a reaction is possible, and a photopolymerization nature machine react to said cross-linking functional-group content copolymer, and introducing a photopolymerization nature machine into a copolymer. As a photopolymerization nature machine, here, for example (meta) An acryloyl radical, an alkenyl radical, A cinnamoyl radical, the Singh Nami Liden acetyl group, a benzal acetophenone radical, A styryl pyridine radical, alpha-phenyl maleimide radical, a phenyl azide radical, A sulfonyl azide radical, a carbonyl azide radical, a diazo group, o-quinone diazide radical, A furil acryloyl radical, a coumarin radical, a pyrone radical, an anthracene radical, a benzophenone radical, A stilbene radical, a dithio carbamate radical, a xanthate radical, 1 and 2, 3-thiadiazole radical, a cyclopropene radical, an aza-dioxa bicyclo radical, etc. can be mentioned, and these may be not only one sort but two sorts or more. An acryloyl (meta) radical and a cinnamoyl radical are acryloyl (meta) radicals desirable especially preferably among these.

[0041] As a concrete approach for preparing a photopolymerization nature machine content copolymer, although the following approach can be mentioned, it is not limited to these.

** How to make acrylic-acid (meta) chloride react to the cross-linking functional-group content copolymer which comes to contain a hydroxyl group, and esterify, ** How to make the acrylic ester (meta) containing an isocyanate radical react to the cross-linking functional-group content copolymer which comes to contain a hydroxyl group, and urethane-ize, ** How to make an acrylic acid (meta) react to the cross-linking functional-group content copolymer which comes to contain an epoxy group, and esterify, ** How to make the content (meta) acrylic ester containing an epoxy group react to the cross-linking functional-group

content copolymer which comes to contain a carboxyl group, and esterify.

[0042] According to the constituent of this invention obtained as a specific fluorine polymer, i.e., a (A) component, using a photopolymerization nature machine content polymer The result from which the photopolymerization reaction of the (A) component occurs with the photopolymerization reaction of the (B) component and the (D) component mentioned later by irradiating a radiation at the paint film obtained from this constituent, The hardening coat formed becomes that into which the structure of cross linkage was introduced, and the hardening coat concerned has a high degree of hardness, and becomes that in which solvent resistance, chemical resistance, etc. were further excellent.

[0043] (A) A component is preferably blended one to 80% of the weight at a rate which becomes 3 - 80 % of the weight preferably especially, when the total quantity of a constituent is made into 100 % of the weight from a viewpoint which maintains moderately the optical property of a hardened material, the spreading nature of a constituent, and the abrasion-proof nature of a paint film (henceforth "the bottom of a specific condition").

[0044] The polyfunctional (meta) acrylate compounds which are the (B) components of the constituent of this invention are two or more pieces and a thing contained 3-6 pieces still more preferably 3-10 pieces preferably about an acryloyl (meta) radical in 1 molecule. As an example of such a compound, for example (1) ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Diethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, tetra-ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, 1, 4-butane JIORUJI (meta) acrylate, Alkylene GURIKORUJI (meta) acrylate; (2) TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, such as 1, 6-hexane JIORUJI (meta) acrylate, and neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, Trimethylol propane trihydroxy ECHIRUTORI (meta) acrylate, Ditrimethylol propane tetrapod (meta) acrylate, pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, Pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, The Pori (meta) acrylate of polyhydric alcohol, such as hydroxy pivalate neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate; (3) iso SHIANURETOTORI (meta) acrylate, Pori (meta) acrylate of isocyanurate, such as tris (2-hydroxyethyl) iso SHIANURETOJI (meta) acrylate and tris(2-hydroxyethyl) isocyanurate tri(meth)acrylate;

[0045] (4) The di(meth)acrylate of the ethyleneoxide adduct of Pori (meta) acrylate; (5) bisphenol A of cycloalkanes, such as tricyclodecane diyl JIMECHIRUJI (meta) acrylate, The di(meth)acrylate of the propylene oxide adduct of bisphenol A, The di(meth)acrylate of the alkylene oxide adduct of bisphenol A, The di(meth)acrylate of the ethyleneoxide adduct of hydrogenation bisphenol A, The di(meth)acrylate of the propylene oxide adduct of hydrogenation bisphenol A, The di(meth)acrylate of the alkylene oxide adduct of hydrogenation bisphenol A, Acrylate (meta) derivative; (6) 3 of bisphenol A, such as acrylate obtained from bisphenol A diglycidyl ether and an acrylic acid (meta) (meta), 3, 4, 4, 5, 5 and 6, 6-OKUTAFUROROKUTANJI (meta) acrylate, Fluorine-containing (meta) acrylate, such as 3-(2-perphloro hexyl) ethoxy -1, 2-JI (meta) acryloyl propane, the N-n-propyl - N-2, and 3-JI (meta) acryloyl propyl PAFUROROOKUCHIRU sulfonamide, can be mentioned. These are independent or can be used combining two or more sorts. Dipentaerythritol hexaacrylate, pentaerythritol tetraacrylate, a pentaerythritol thoria chestnut rate, and especially trimethylolpropane triacrylate are [among these] desirable.

[0046] (B) Under a specific condition, as for the blending ratio of coal of a component, it is desirable that it is a rate used as 10 - 70 % of the weight, and it is especially desirable that it is 20 - 60 % of the weight. When this rate is less than 10 % of the weight, if the degree of hardness or abrasion-proof nature of a hardened material are not enough and exceed 70 % of the weight, the refractive index of a constituent will become high and the acid-resisting effectiveness will serve as imperfection.

[0047] As an example of the radiation polymerization initiator as a (C) component used for the constituent of this invention For example, a 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, 2, and 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone, xanthone and full -- me -- non, a benzaldehyde, a fluorene, and anthraquinone -- A triphenylamine, a carbazole, 3-methylacetophenone, 4-chlorobenzo phenon, A - dimethoxy benzophenone, and 4 and 4 '4, 4'-diamino benzophenone, A Michler's ketone, the benzoin propyl ether, benzoin ethyl ether, Benzyl dimethyl ketal, 1-(4-isopropyl phenyl)-2-hydroxy-isobutane-1-ON, 2-hydroxy - 2-methyl-1-phenyl propane-1-ON, a thioxan ton, A diethyl thioxan ton, 2-isopropyl thioxan ton, 2-chloro thioxan ton, 2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-MORIFORINO-propane-1-ON, 2, 4, 6-trimethyl benzoyl diphenyl phosphine oxide, 2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholino phenyl) butane-1-ON, 1-[4-(2-hydroxy ethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-1-propane-1-ON, etc. can be mentioned. these compounds are independent -- it is -- two or more sorts can be used together. 2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-MORIFORINO-propane-1-ON, a diethyl thioxan ton, etc. are desirable among these compounds.

[0048] (C) Although the constituent obtained by blending a component becomes what has sufficient

hardenability, since superfluous combination of the (C) component also becomes the cause of embrittling about [not being economical] or a hardened material, under a specific condition, as for the blending ratio of coal of the (C) component, it is desirable that it is 0.1 - 10 % of the weight, and it is especially desirable that it is 0.2 - 5 % of the weight.

[0049] The hardenability resin constituent of this invention is the object which raises the property of a hardened material further, and can blend with the above-mentioned (A) component, the (B) component, and the (C) component the (D) component which consists of a compound (however, things other than the (A) component, the (B) component, and the (C) component.) which has one partial saturation radical in a molecule. (D) When what has especially a functional group is used as a component, it is desirable in order that adhesion with a base material may improve. (D) As a component, the polymerization nature monomer of the compound and the (B) component containing one acryloyl (meta) radical, and copolymerizable others can be mentioned into 1 molecule.

[0050] (D) The (a) component which is a constituent in said specific fluorine system (polymer A) component as an example of a component, (b) The compound illustrated as a component, and 2, 2, and 2-TORIFURORO ethyl (meta) acrylate, 2, 2, 3, 3, and 3-pen TAFURORO propyl (meta) acrylate, 2-(perphloro butyl) ethyl (meta) acrylate, 2-(perphloro hexyl) ethyl (meta) acrylate, Fluorine content (meta) acrylic ester, such as 2-(perphloro octyl) ethyl (meta) acrylate and 2-(perphloro DESHIRU) ethyl (meta) acrylate, can be mentioned. These copolymeric monomers are independent or can be used combining two or more sorts. From a viewpoint which maintains the refractive index of a hardened material low, furthermore, fluorine content (meta) acrylate Especially the thing for which N-vinyl lactam is used from a viewpoint which heightens the adhesion force to the base material of a paint film while raising the compatibility of the whole constituent is desirable. Moreover, as an example of such a compound Heptadeca FURORODESHIRU (meta) acrylate, OKUTAFURORO pentyl (meta) acrylate, Tetra-FURORO propyl (meta) acrylate, TORIFURORO ethyl (meta) acrylate, an N-vinyl-2-pyrrolidone, an N-vinyl-2-caprolactam, etc. are mentioned.

[0051] (D) A component is preferably blended zero to 20% of the weight under a specific condition at a rate used as 0 - 10 % of the weight. When this rate is superfluous, there is an inclination for the degree of hardness of a hardening coat to become low. Moreover, as for the rate of the total quantity of the (B) component and the (D) component, it is desirable under a specific condition to consider as 20 - 80 % of the weight.

[0052] The hardenability resin constituent of this invention can be obtained by making a specific fluorine system polymer, a polymerization nature monomer, and a radiation polymerization initiator equalize by stirring etc. under an organic solvent. Such mixture can also be used for the hardenability resin constituent of this invention as they are, and various kinds of additives can also be blended and used for it if needed.

[0053] In order for the uniform spreading film to be obtained by the hardenability constituent of <fluorine polymer> this invention and to raise the adhesion over the base material of the hardening film concerned moreover to it, it is desirable to add the polymer (only henceforth a "fluorine polymer") containing fluorine atoms other than a specific fluorine system polymer. A fluorine polymer puts under existence of a radical polymerization initiator the same fluorine content olefin compound as what is used as a (a) component which constitutes a specific fluorine system polymer. The same fluorine content olefin compound concerned as what is used as a (b) component carrying out a polymerization independently or if needed, and other copolymerizable monomers, And/or, it can obtain by carrying out copolymerization with the same reactant emulsifier as what is used as a (d) component.

[0054] As an example of a desirable concrete presentation, the following can be mentioned especially. (1) The copolymer of vinylidene fluoride / tetra-FURORO ethylene / hexa FURORO ethylene, (2) A FURORO olefin / alkyl vinyl ether, (3) FURORO olefin / perphloro (alkyl vinyl ether) / alkyl vinyl ether, (4) A FURORO olefin / perphloro (alkoxy alkyl) vinyl ether / alkyl vinyl ether, (5) A FURORO olefin / (perphloro alkyl) vinyl ether / alkyl vinyl ether, (6) the example of a FURORO olefin / (perphloro alkoxy alkyl) vinyl ether / alkyl vinyl ether above (1) (B) Compatibility with a component or a solvent is high, abrasion-proof nature is especially desirable at a good point, and the example of above-mentioned (2) - (6) is desirable at the point that introduce various functional groups into a polymer and properties, such as adhesion over a base material, are improved. "KYNAR ADS" (Elf Atochem make) can be mentioned as a commercial item of the compound which can be used as the above (1).

[0055] In the hardenability resin constituent of <various additive> this invention, various kinds of additives, such as stabilizing agents, such as coloring agents, such as a pigment or a color, an antioxidant, and an ultraviolet ray absorbent, a cross-linking compound, a heat acid generator, a photo-oxide generating agent, a

surfactant, a solvent, and polymerization inhibitor, can be contained for the purpose of the photosensitive grant and others to the improvement of the spreading nature of the hardenability resin constituent concerned, and the physical properties of thin film after hardening, and a paint film. It is desirable to add a cross-linking compound for the purpose of an improvement of the degree of hardness of the hardening film formed especially and endurance. It is desirable to choose what transparency after hardening of the hardenability resin constituent of this invention is not reduced, and is dissolved in the solution at homogeneity in these activities.

[0056] As a coloring agent which can be blended with the hardenability resin constituent of <coloring agent, such as pigment or color,> this invention For example, extender; (2) zinc whites, such as (1) alumina white, clay, a barium carbonate, and a barium sulfate, Inorganic pigment; (3) brilliant carmine 6B, such as the white lead, yellowish white, ultramarine blue, titanium oxide, zinc chromate, red ocher, and carbon black, Permanent Red 6B, Permanent Red R, benzidine yellow, Acid dye, such as direct dye;(6) low serines, such as basic-dye;(5) direct Scarlett, such as organic pigment; (4) Magentas, such as a copper phthalocyanine blue and Phthalocyanine Green, and a rhodamine, and direct Orange, and metanil yellow; others can be mentioned.

[0057] A well-known thing can be used as the antioxidant which can be blended with the hardenability resin constituent of <stabilizing agent, such as antioxidant and ultraviolet ray absorbent,> this invention, and an ultraviolet ray absorbent. As an example of an antioxidant, for example G tert-butylphenol, Pyrogallol, a benzoquinone, a hydroquinone, a methylene blue, a tert-butyl catechol, Mono-benzyl ether, a methyl hydroquinone, an amyl quinone, a friend ROKISHI hydroquinone, n-butylphenol, a phenol, the hydroquinone monopropyl ether, 4 and 4'-[1-{4-(1-(4-hydroxyphenyl)-1-methylethyl) phenyl} ethylidene] diphenol, 1, 1, a 3-tris (2, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-3-phenyl propane, diphenylamines, phenylenediamines, phenothiazin, the mercapto benzimidazole, etc. can be mentioned.

[0058] Moreover, the ultraviolet ray absorbent used as an example of an ultraviolet ray absorbent as an additive of various plastics, such as benzophenone system ultraviolet ray absorbents, such as a salicylic-acid system ultraviolet ray absorbent represented by the phenyl SARISHI rate, for example, a dihydroxy benzophenone, and 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, a benzotriazol system ultraviolet ray absorbent, and a cyanoacrylate system ultraviolet ray absorbent, can be used.

[0059] To the hardenability resin constituent of <cross-linking compound> this invention, the degree of hardness of the coat formed from the constituent concerned is also improvable by blending other cross-linking compounds if needed. As an example of a cross-linking compound, hydroxyl group-containing compound, such as various amino compounds, and pentaerythritol, polyphenol, a glycol, and others can be mentioned, for example. The amino compound used as a cross-linking compound is a compound which contains both the hydroxyl group or epoxy group which exists in a fluorine system polymer, and the amino group in which a reaction is possible, for example, a hydroxy alkylamino radical, and alkoxy alkylamino both [either or] in the two or more sum totals, and, specifically, can mention a melamine system compound, a urea system compound, a benzoguanamine system compound, a glycoluril system compound, etc. The amount of the cross-linking compound used to the hardenability resin constituent 100 weight section is below 50 weight sections, and is 0 - 30 weight section preferably. If the operating rate of this cross-linking compound exceeds 50 weight sections, since a hardened material is weak, and film reinforcement falls and a refractive index also becomes high, it is not desirable.

[0060] The heat acid generator which can be blended with the hardenability resin constituent of <heat acid generator> this invention is the matter which can improve the heating condition to a milder thing when heating and promoting bridge formation of a paint film further after hardening the paint film of the hardenability resin constituent concerned by UV irradiation, and if it adds when the component by which hardening is promoted with an acid in the hardenability resin constituent concerned is blended, it is effective. As an example of this heat acid generator, the phosphoric ester of various aliphatic series sulfonic acids, various aromatic carboxylic acid, such as that salt, a benzoic acid, and a phthalic acid, that salt and alkylbenzene sulfonic acid, that ammonium salt, various metal salts and a phosphoric acid, or an organic acid etc. can be mentioned, for example.

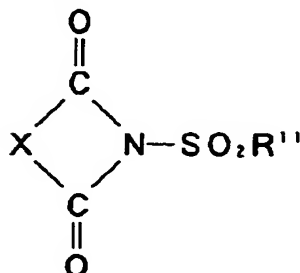
[0061] The photo-oxide generating agent which can be blended with the hardenability resin constituent of <photo-oxide generating agent> this invention is the matter which can start and promote the hardening reaction, when the component by which hardening is promoted with an acid is blended into the hardenability resin constituent concerned. As this photo-oxide generating agent, for example (1) iodonium salt, sulfonium salt, Various onium salt;(2) beta-keto ester, such as phosphonium salt, diazonium salt, ammonium salt, and pyridinium salt, The sulfone compound for beta-sulfonyl sulfones and these alpha-diazo compounds; (3)

alkyl sulfonate, The diazomethane compounds shown by the sulfone imide compound;(5) following general formula 8 shown by the sulfonates;(4) following general formulas 7, such as a halo alkyl sulfonate, an aryl sulfonate, and imino sulfonate; others can be mentioned. A photo-oxide generating agent is independent, or can use two or more sorts together, and can also use them together with said heat acid generator further.

[0062]

[Formula 7]

一般式 7



X shows divalent radicals, such as an alkylene group, an alicyclic radical, and an ARUKO xylene radical, among a formula, and R¹¹ shows a radical to univalent [, such as an alkyl group, an aryl group, a halogenation alkyl group, and a halogenation aryl group,].

[0063]

[Formula 8]

一般式 8



Among a formula, R¹² and R¹³ may be mutually the same, or may differ from each other, and show univalent radicals, such as an alkyl group, an aryl group, a halogenation alkyl group, and a halogenation aryl group.

[0064] As thermal polymerization inhibitor which can be blended with the hardenability resin constituent of <polymerization inhibitor> this invention For example, pyrogallol, a benzoquinone, a hydroquinone, a methylene blue, A tert-butyl catechol, mono-benzyl ether, a methyl hydroquinone, An amyl quinone, a friend ROKISHI hydroquinone, n-butylphenol, a phenol, Hydroquinone monopropyl ether, 4, and 4'-[1-[4-(1-(4-hydroxyphenyl)-1-methylethyl) phenyl] ethylidene] diphenol, A 1, 1, and 3-tris (2, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-3-phenyl propane etc. can be mentioned. The operating rates of this thermal polymerization inhibitor are below 5 weight sections preferably to the hardenability resin constituent 100 weight section.

[0065] A surfactant can be blended with the hardenability resin constituent of <surfactant> this invention in order to improve the spreading nature of the hardenability resin constituent concerned. Although various anion system surfactants, a cation system surfactant, and the Nonion system surfactant can be used, since it shall have the reinforcement excellent in especially the hardening film and shall moreover specifically [can use a thing well-known as this surfactant, and] have a good optical property, it is desirable to use a fluorochemical surfactant. The operating rates of a surfactant are below 5 weight sections preferably to the hardenability resin constituent 100 weight section.

[0066] The hardenability resin constituent of <solvent> this invention is obtained by the shape of a solution by the solvent used for manufacture of a specific fluorine system polymer, and usually contains a solvent as an indispensable component. Moreover, a solvent can be separately added and blended for the object of improving the spreading nature of a hardenability resin constituent etc., and others. As a desirable solvent contained in the hardenability resin constituent of this invention, ester, such as ketones, such as a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and a cyclohexanone, ethyl acetate, and butyl acetate, can be mentioned. These solvents are independent, or can be combined and used. Furthermore, poor solvents, such as the solvent which does not dissolve a specific fluorine system polymer in the solution of the hardenability resin constituent of this invention, for example, water, alcohols, and ether, can be used together in the range in which a specific fluorine system polymer does not deposit. Thereby, the solution of the hardenability resin constituent concerned may become what has good shelf life and desirable spreading nature. As such a poor solvent, ethyl alcohol, isopropyl alcohol, and tert-butyl alcohol can be mentioned.

[0067] The hardenability resin constituent of <formation approach of paint film> this invention can be applied to various kinds of base materials as the shape of a solution, and when especially a base material is a transparence base material, the outstanding antireflection film is formed. As a transparence base material, various transparence plastic sheets, such as polyester resin besides inorganic glass, polycarbonate resin, acrylic resin, styryl resin, ant rate resin, norbornane resin, and triacetyl cellulose, a film, etc. can be mentioned here concretely. An approach well-known as the method of application can be used, and various kinds of approaches, such as the coating-machine method, a dipping method, and print processes, can be applied especially. In order to acquire certainly the endurance of the hardening film which is the description of this invention, it is desirable to perform ultraviolet curing under an inert gas ambient atmosphere.

[0068]

[Example] Hereafter, although an example explains the gestalt of operation of this invention still more concretely, this invention is not restrained at all by these examples, unless the summary is exceeded. In addition, unless it refuses below especially the "section" and "%", weight section and weight % is shown, respectively.

After nitrogen gas permutes enough the autoclave made from stainless steel with a magnetic stirrer of 1.5l. of the <example 1 of manufacture> <manufacture of specific fluorine system polymer> content volume, 600g of ethyl acetate, perphloro (propyl vinyl ether) (FPVE) 91.5g, Ethyl-vinyl-ether (EVE) 57.9g, 2-hydroxyethyl vinyl ether (HEVE) 30.3g, Nonionic reactivity emulsifier "ADEKA rear soap NE-30" (Asahi Denka Kogyo K.K. make) 60.0g, Azo content poly dimethylsiloxane "VPS-1001" (Wako Pure Chem industrial company make) After teaching 5.0g and JIRAU roil peroxide (LPO) 1.5g and cooling to -50 degrees C with a dry ice-methanol, nitrogen gas removed the oxygen in a system again. Subsequently, hexa FURORO propylene (HFP) 144.4g was taught, and temperature up was started. The pressures in the event of the temperature in an autoclave amounting to 60 degrees C are 4.7 kgf/cm². It was shown. A reaction is continued under 25-hour churning at 60 degrees C after that, and pressures are 2.5 kgf/cm². When it fell, water cooling of the autoclave was carried out, and the reaction was stopped. After reaching a room temperature, the unreacted monomer was made to emit, the autoclave was opened and the polymer solution was obtained. After throwing the obtained polymer solution into the methanol and depositing a polymer, the methanol washed, the vacuum drying was performed at 50 degrees C, and the 306g fluorine copolymer A1 was obtained. The charge, the yield, the polymerization invert ratio, and solid content concentration of a monomer for obtaining this fluorine system copolymer A1 are shown in a table 1.

[0069] It was 38000 when the number average molecular weight by polystyrene conversion was calculated with gel permeation chromatography using 0.5% solution which dissolved in the tetrahydrofuran (THF) and prepared this fluorine system copolymer A1. Furthermore, the glass transition temperature (T_g) by the differential-thermal-analysis method (DSC), the fluorine content by the alizarin complex method, and the hydroxyl value by the acetylating method using an acetic anhydride were measured, respectively. Moreover, both NMR analysis of ¹H-NMR and ¹³C-NMR and elemental analysis were performed, a part for an inorganic silica was further measured from a fluorine content, a hydroxyl value, and the residual weight after baking at 600 degrees C, and it asked for the rate of each monomer component which constitutes the fluorine system copolymer A1 from these results. A result is as in a table 2.

[0070] The fluorine system copolymer A2 and A3, the copolymer B1 for a comparison, and B-2 were prepared like the example 1 of manufacture except having changed the class and charge of the examples 2-3 of manufacture, and <examples 1-2 of comparison manufacture> each monomer, as shown in a table 1. Moreover, each monomer component which constitutes these copolymers reaches comparatively, and physical properties are as in a table 2. In addition, the example 1 of comparison manufacture is not the (A) component at the point which does not contain the azo content polysiloxane compound of the (c) component, and the example 2 of comparison manufacture is not the (A) component at too little [a fluorine content] point.

[0071]

[A table 1]

<単量体仕込み量>

			製 造 例			比較製造例	
			1	2	3	1	2
	重合体		A 1	A 2	A 3	B 1	B 2
仕 込 み 量	(a)	HFP	144.4	234.4	195.0	196.8	
		FPVE	91.5		79.1	32.3	
		FPOPVE		86.4			
		CTFE					209.4
	(b)	EVE	57.9		74.4	61.3	
		HEVE	30.3				
		HBVE		18.6	17.1	42.4	49.3
		iso-BVE		92.1			28.1
		CHVE			4.9		103.8
		VPi		20.4			
		VAc			21.7		
	(c)	VPS-1001	5.0	1.0	7.0		3.0
	(g)	(d) NE-10		14.3			
		NE-30	60.0		21.4		
	熱重合開始剤	LPO	1.5	2.0		1.5	1.5
収量 (g)			306	328	299	242	224
重合転化率 (%)			78	70	71	72	57
固形分濃度 (%)			30.9	34.3	29.3	25.9	22.6

[0072]

[A table 2]

<共重合体組成>

			製 造 例			比較製造例	
	重合体		A 1	A 2	A 3	B 1	B 2
単 量 体 成 分 (モル%)	(a)	HFP	36.7	46.2	40.0	35.6	
		FPVE	14.1		9.7	14.6	
		FPOPVE		5.9			
		CTFE					52.1
	(b)	EVE	34.2		31.7	35.5	
		HEVE	12.1				
		HBVE		6.9	5.1	14.3	12.4
		iso-BVE		33.2			8.8
		CHVE			2.0		24.9
		VP i		6.1			
		V A c			8.0		
		(d)	NE-10		0.7		
	NE-30		0.7		0.5		
(c) 成分による構造単位 (モル%)			2.2	1.0	3.0	0	1.8
数平均分子量			38000	31000	31000	50000	24000
フッ素含量			50.0	51.5	50.3	52.4	26.0
水酸基価 (KOHmg/g)			48	30	24	62	60
ガラス転移点 (℃)			28	23	29	24	39

[0073] 32.0g of specific fluorine system polymers obtained in the example 1 of example 1 <preparation of hardenability resin constituent> manufacture 32.0g of 2F/4F/6F copolymer "KYNAR ADS" (Elf Atochem make), 29.0g of dipentaerythritol hexaacrylate (DPHA), 4.5g of N-vinyl pyrrolidone (VP), 2.0g of a radiation polymerization initiator "the IRUGA cure 907" (Irg.907) (product made from tiba SUPESCHARUTI KEMIKARUZU), The solution of the hardenability resin constituent of 10% of effective concentration was obtained by dissolving into 900g of methyl isobutyl ketone (MIBK), and making it dissolve under 2-hour stirring at a room temperature with 0.5g of a diethyl thioxan ton (DETX).

[0074] The refractive index (nD 25) in the wavelength of 539nm in 25 degrees C was measured using the ellipsometer about the sample applied and obtained in the MIBK solution of the above-mentioned hardenability resin constituent as measuring beam study characterization of formation of the paint film of a hardenability resin constituent, and a <assessment> refractive index so that the thickness after drying on a silicon wafer might be set to about 0.1 micrometers by the spin coater.

Measurement JIS of a pencil degree of hardness The pencil degree of hardness was measured based on K5400.

[0075] It is 2 1J/cm under the nitrogen-gas-atmosphere mind after forming a paint film in a polyethylene terephthalate film in a bar coating machine using the measurement aforementioned hardenability resin constituent of transmission and a reflection factor. Ultraviolet rays were irradiated and the laminated film was fabricated. The permeability of light with a wavelength of 340-700nm was measured by making this film into a sample. The rear face of this film was made to apply and dry a lusterless black spray "**** acryl lacquer spray lusterless black" (product made from can PEAPIO) furthermore. The reflection factor was measured by making this film into a sample using the spectrophotometer with diameter the integrating sphere of 60mm "U-3410 mold" (Hitachi make).

[0076] The abrasion-proof nature test was carried out by making into a sample the film with which the above-mentioned hardening film was formed as assessment of the adhesion to the base material of the measurement paint film of adhesion. namely, "KIMUWAIPU" (made in 10 ** Kimberley) -- using -- the front face of the hardening film -- 1kg/cm² of loads It rubbed repeatedly 25 times on conditions, and the existence of generating of the blemish in the front face concerned was checked visually. And what exfoliation produced that neither exfoliation of the hardening film nor generating of a blemish was accepted on some of "O" and hardening film, or the muscle-like blemish generated on the front face of the hardening

film was estimated as "x." Furthermore, the contact angle of pure water was measured. The above result is shown in a table 4.

[0077] In examples 2-6 and one to example of comparison 4 example 1, the hardenability resin constituent was manufactured like the example 1 except having changed into what shows the content of the constituent in a table 3. The hardening film was formed for these hardenability resin constituents like the above, and various physical properties were measured. A result is shown in a table 4. Here, the example 1 of a comparison, the example 3 of a comparison, and the example 4 of a comparison do not contain the (A) component indispensable to this invention here, and the example 2 of a comparison does not contain the indispensable (B) component in this invention.

[0078]

[A table 3]

<組成物仕込量>

			実 施 例						比 較 例			
			1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
混 合 組 成 (重 量 部)	(A) 成分	種類 仕込量	A 1 32.0	A 1 60.0	A 2 70.0	A 2 20.0	A 3 15.0	A 3 40.0		A 1 70.0		
	含フッ素 重合体	KYNAR ADS	32.0			40.0			63.5			
		種類 仕込量					B 1 50.0				B 1 65.0	B 2 65.0
	(B) 成分	D P H A	29.0		27.5	27.5	15.0		30.0		32.5	32.5
		P E T A		30.0								
		T M P T A				10.0		22.5				
	(C) 成分	Irg. 907	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		D E T X	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	(D) 成分	V P	4.5						4.0	10.0		
		I 7 F		7.5			17.5	35.0		17.5		
	溶剤	M I B K	900	900	900	900	900	900	900	900	900	900

[0079]

[A table 4]

<各組成物の特性>

	実 施 例						比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
屈折率 (n_D^{25})	1.42	1.41	1.42	1.42	1.40	1.39	1.43	1.40	1.42	1.47
鉛筆硬度	2 H	H	2 H	H	H	H	2 H	2 B	2 H	H
光線透過率 (%)	95	97	96	96	97	98	95	98	96	91
反射率 (%)	1.9	1.8	1.7	1.8	1.5	1.4	1.9	1.6	1.7	5.4
耐擦傷性テスト	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
接触角 (水) (度)	105	104	105	103	104	110	90	103	98	94

[0080] The code in a table shows the following content.

(a) Component HFP : Hexa FURORO propylene FPVE : Perphloro (propyl vinyl ether)

FPOPVE : Perphloro (propoxy propyl vinyl ether)

CTFE : Cyclohexyl vinyl ether: Chloro TORIFURORO ethylene (b) component EVE : Ethyl vinyl ether

HEVE : Hydroxyethyl vinyl ether HBVE : Hydroxy butyl vinyl ether iso-BVE : Isobutyl vinyl ether CHVE

VPI : Vinyl pivalate VAc : Vinyl acetate [0081] (c) Component VPS-1001 : it is expressed with said general formula 5, and, for number average molecular weight, the molecular weight of 70,000-90,000, and a polysiloxane part is azo content poly dimethylsiloxane (Wako Pure Chem industrial company make) of

about 10000.

(d) Nonionic reactivity emulsifier "ADEKA rear soap NE-10" (Asahi Denka Kogyo K.K. make) NE-30 which it is expressed with the component NE-10: aforementioned general formula 6, and is $n=9$, $m=1$, and $s=10$: the nonionic reactivity emulsifier which it is expressed with said general formula 6, and are $n=9$, $m=1$, and $s=30$ "ADEKA rear soap NE-30" (Asahi Denka Kogyo K.K. make)

[0082] (Thermal polymerization initiator)

LPO : JIRAU roil peroxide (fluorine polymer)

"KYNAR ADS": Vinylidene fluoride, tetrafluoroethylene, the copolymer of hexafluoropropylene (Elf Atochem make)

[0083]

(B) Component DPHA : Dipentaerythritol hexaacrylate PETA : Pentaerythritol thoria chestnut rate

TMPTA : Trimethylolpropane triacrylate [0084] (C) Component Irg.907:2-methyl-1-[4-(methylthio)

phenyl]-2-MORIFORINO-propane-1-ON (product made from tiba SUPESHARUTI KEMIKARUZU)

DETX : the diethyl thioxan (ton D) component VP : N-vinyl-2-pyrrolidone 17F : Heptadeca fluoro decyl acrylate (solvent)

MIBK : methyl isobutyl ketone [0085]

[Effect of the Invention] The transparency which was excellent according to the hardenability resin constituent of this invention, endurance, and antifouling property, The hardening film which has the property of a low refractive index is formed. Therefore, especially the hardenability resin constituent of this invention is formation of optical materials, such as antireflection film and an optical-fiber matrix, and a charge of antifouling coating lumber, It can be suitably used as the charge of coating lumber which harnessed the weatherability which is the property of fluorine ingredient original again, the charge of weathering film lumber, and a charge of coating lumber. Moreover, the paint film obtained from the hardenability resin constituent of this invention is water repellence, It excels also in weatherability and they are hydrofuge and a coating ingredient for moisture proof, It can be suitably used as a charge of super-weatherability coating lumber. And since the hardenability resin constituent of this invention dissolves in a common hydrocarbon system solvent, it is cheap, can provide an environment with an ingredient with little effect, and, moreover, shows good radiation-curing nature.

[0086] Moreover, the antireflection film of this invention consists of hardening film obtained from the above-mentioned hardenability resin constituent, and it excels in abrasion-proof nature, and since it has the outstanding transparency over a low refractive index and the low light, the good acid-resisting effectiveness is demonstrated.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-17028

(P 2 0 0 0 - 1 7 0 2 8 A)

(43) 公開日 平成12年 1 月18日 (2000. 1. 18)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C08F290/00		C08F290/00	
2/44		2/44	C
2/48		2/48	
20/20		20/20	
C08L 27/12		C08L 27/12	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全16頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-119611	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地 2 丁目11番24号
(22) 出願日	平成11年 4 月27日 (1999. 4. 27)	(72) 発明者	渡邊 房香 東京都中央区築地 2 丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-120285	(72) 発明者	橋口 裕一 東京都中央区築地 2 丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(32) 優先日	平成10年 4 月30日 (1998. 4. 30)	(74) 代理人	100078754 弁理士 大井 正彦
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂組成物および反射防止膜

(57) 【要約】

【課題】 透明性に優れ、低屈折率であり、しかも耐擦傷性および防汚性に優れた硬化膜が形成される硬化性樹脂組成物および当該硬化膜による反射防止膜を提供すること。

【解決手段】 この硬化性樹脂組成物は、(A) 主鎖中にポリシロキサンセグメントを有し、フッ素含量が30重量%以上であり、ポリスチレン換算による数平均分子量が5000以上であるオレフィン系重合体、(B) 1分子中に(メタ)アクリロイル基を2個以上含有する多官能(メタ)アクリレート化合物、(C) 放射線重合開始剤、および溶剤を含有する。この組成物には、(A) 成分以外の含フッ素重合体を添加することができる。反射防止膜は、上記の硬化性樹脂組成物の硬化膜よりなる。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 主鎖中にポリシロキサンセグメントを有し、フッ素含量が30重量%以上であり、ポリスチレン換算による数平均分子量が5000以上であるオレフィン系重合体、(B) 1分子中に(メタ)アクリロイル基を2個以上含有する多官能(メタ)アクリレート化合物、および(C)放射線重合開始剤を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物よりなることを特徴とする反射防止膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は硬化性樹脂組成物に関し、特に硬化性、耐擦傷性、透明性及び低反射率特性に優れた硬化膜を形成することのできる硬化性樹脂組成物および反射防止膜に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、マルチメディアの発達に伴い、各種の表示装置(ディスプレイ装置)において種々の発展が見られている。そして、各種の表示装置のうち、特に携帯用を中心に屋外で使用されるものでは、その視認性の向上がますます重要となっており、大型表示装置においても、より見易くすることが需要者に要求されており、この事項がそのまま技術課題となっている。

【0003】従来、表示装置の視認性を向上させるための一手段として、低屈折率材料から構成される反射防止膜を表示装置の基板に被覆することが行われており、反射防止膜を形成する方法としては、例えばフッ素化合物の薄膜を蒸着法により形成する方法が知られている。然るに、近年では、液晶表示装置を中心として、低いコストで、しかも大型の表示装置に対しても反射防止膜を形成することのできる技術が求められている。しかしながら、蒸着法による場合には、大面積の基板に対して高い効率で均一な反射防止膜を形成することが困難であり、しかも真空装置を必要とするためにコストを低くすることが困難である。

【0004】このような事情から、屈折率の低いフッ素系重合体を有機溶剤に溶解して液状の組成物を調製し、これを基板の表面に塗布することによって反射防止膜を形成する方法が検討されている。例えば、特開昭64-1527号公報によって基板の表面にフッ素化アルキルシランを塗布することが提案されており、特開平6-115023号公報には特定の構造を有するフッ素系重合体を塗布する方法が提案されている。また、特開平8-100136号公報には紫外線硬化型の含フッ素コート材を塗布する方法が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のフッ素系材料をコートして形成される反射防止膜は、熱硬化型であるために硬化速度が低くて生産性に劣るとい

う欠点を有する。また、紫外線硬化型フッ素系コート材は、得られるコートの耐擦傷性が十分ではなく、特に繰り返し擦った場合には反射防止膜層が剥がれてしまうという問題を有している。一方、反射防止膜は表示装置の最外層に位置されることが多く、このため、これに付着した指紋などの汚れを簡単に拭き取ることができることが望ましいが、被膜の表面エネルギーを低下させるためにフッ素含有量を増加させようとする組成物が一般的な溶剤に溶解しにくいものとなり、結局、高価で環境的に問題視されている含ハロゲン系溶剤を使用せざるを得ないという欠点があった。

【0006】本発明は以上のような状況を背景としてなされたものであって、その目的は、透明性に優れ、かつ低屈折率で良好な反射防止効果を発揮することができ、更に耐擦傷性及び防汚性に優れた硬化膜を連続的に形成することができ、しかも一般的な炭化水素系溶剤に溶解しうる硬化性樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、透明性が高く、しかも優れた耐擦傷性を有する反射防止膜を提供することにある。

【0007】

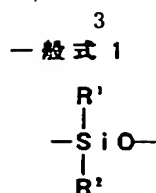
【課題を解決するための手段】本発明の硬化性樹脂組成物は、(A)主鎖中にポリシロキサンセグメントを有し、フッ素含量が30重量%以上であり、ポリスチレン換算による数平均分子量が5000以上であるオレフィン系重合体(以下「(A)成分」という。)、(B)1分子中に(メタ)アクリロイル基を2個以上含有する多官能(メタ)アクリレート化合物(以下「(B)成分」という。)、および(C)放射線重合開始剤(以下「(C)成分」という。)を含有することを特徴とする。また、本発明の反射防止膜は、上記の硬化性樹脂組成物の硬化物よりなることを特徴とする。

【0008】

【発明の実施の形態】<オレフィン系重合体>本発明の硬化性樹脂組成物においては、主鎖中にポリシロキサンセグメントを有し、フッ素含量が30重量%以上であり、ポリスチレン換算による数平均分子量が5000以上であるオレフィン系重合体(以下、「特定のフッ素系重合体」という。)よりなる(A)成分が必須の成分として含有される。本発明において、特定のフッ素系重合体は、下記一般式1で表されるポリシロキサンセグメントを主鎖に有するオレフィン系重合体であり、特定のフッ素系重合体における当該ポリシロキサンセグメントの割合は、通常0.1~10モル%とされる。

【0009】

【化1】



式中、 R^1 および R^2 は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基またはアリール基を示す。

【0010】また、特定のフッ素系重合体は、フッ素含量が30重量%以上、好ましくは30~70重量%のものであり、さらにゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって得られるポリスチレン換算による数平均分子量が5000以上、好ましくは10000~50000のものである。ここに、フッ素含量はアリザリンコンプレクス法により測定された値、数平均分子量は、展開溶剤としてテトラヒドロフランを用いたときの値である。

【0011】本発明における特定のフッ素系重合体は、
(a) フッ素含有オレフィン化合物（以下「(a)成分」という。）、
(b) この(a)成分と共重合可能な他の単量体化合物（以下「(b)成分」という。）および
(c) アゾ基含有ポリシロキサン化合物（以下「(c)成分」という。）、並びに、必要に応じて
(d) 反応性乳化剤（以下「(d)成分」という。）を反応させることにより得ることができる。

【0012】(a)成分としては、少なくとも1個の重合性の不飽和二重結合と、少なくとも1個のフッ素原子を有する化合物を挙げることができ、その具体例としては、例えば(1)テトラフロロエチレン、ヘキサフロロプロピレン、3,3,3-トリフロロプロピレン、クロロトリフロロエチレンなどのフロロオレフィン類；

(2) アルキルパーフロロビニルエーテル類もしくはアルコキシアルキルパーフロロビニルエーテル類；(3) パーフロロ（メチルビニルエーテル）、パーフロロ（エチルビニルエーテル）、パーフロロ（プロピルビニルエーテル）、パーフロロ（ブチルビニルエーテル）、パーフロロ（イソブチルビニルエーテル）などのパーフロロ（アルキルビニルエーテル）類；(4) パーフロロ（プロポキシプロピルビニルエーテル）などのパーフロロ（アルコキシアルキルビニルエーテル）類；(5) トリフロロエチル（メタ）アクリレート、テトラフロロプロピル（メタ）アクリレート、オクタフロロペンチル（メタ）アクリレート、ヘプタデカフロロデシル（メタ）アクリレートなどのフッ素含有（メタ）アクリレート類；その他を挙げることができる。これらの化合物は、単独で、または2種以上を併用することができる。以上のうち、特にフロロオレフィン類、パーフロロ（アルキルビニルエーテル）類、またはパーフロロ（アルコキシアルキルビニルエーテル）類が好ましく、さらにはこれらを

4

組み合わせて使用することが好ましい。具体的には、ヘキサフロロプロピレン、パーフロロプロピルビニルエーテルまたはパーフロロプロポキシプロピルビニルエーテルのうちから選ばれた一種または二種以上を使用するのが好ましい。

【0013】(a)成分と共重合可能な(b)成分の具体例としては、(1)メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテル、*n*-ペンチルビニルエーテル、*n*-ヘキシルビニルエーテル、*n*-オクチルビニルエーテル、*n*-ドデシルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールメチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類もしくはシクロアルキルビニルエーテル類；(2)酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カブロン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸などのカルボン酸ビニルエステル類；(3)エチレン、プロピレン、イソブテンなどの α -オレフィン類；(4)スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*tert*-ブチルスチレン、ジイソプロペニルベンゼン、*o*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、1,1-ジフェニルエチレン、*p*-メトキシスチレン、*N,N*-ジメチル-*p*-アミノスチレン、*N,N*-ジエチル-*p*-アミノスチレン、ビニルビリジン、ビニルイミダゾールなどのビニル芳香族化合物；(5)(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのカルボキシル基含有化合物；

【0014】(6)メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、アミル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレートなどのアルキル（メタ）アクリレート類；(7)ヒドロキシエチル

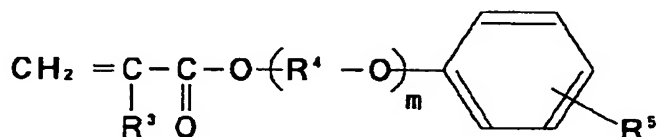
(メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル (メタ) アクリレートなどのヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート類；

(8) フェノキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレートなどのフェノキシアルキル (メタ) アクリレート類；

(9) メトキシエチル (メタ) アクリレート、エトキシエチル (メタ) アクリレート、プロポキシエチル (メタ) アクリレート、ブトキシエチル (メタ) アクリレート、メトキシブチル (メタ) アクリレートなどのアルコキシアルキル (メタ) アクリレート類；

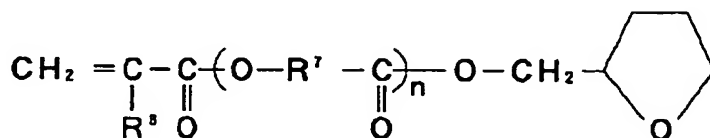
【0015】 (10) ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、エトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレートなどのポリエチレングリコール (メタ) アクリレート類； (11) ポリブ

一般式 2



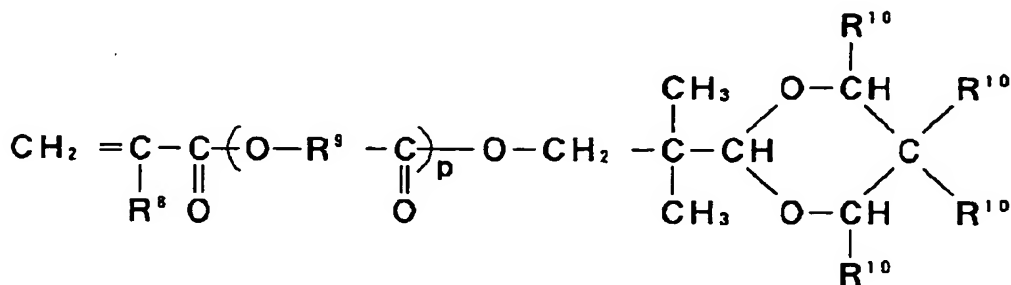
(式中、R³ は水素原子またはメチル基を示し、R⁴ は炭素数2～6のアルキレン基を示し、R⁵ は水素原子または炭素数1～12のアルキル基を示す。mは0～12

一般式 3



(式中、R⁶ は水素原子またはメチル基を示し、R⁷ は炭素数2～8のアルキレン基を示す。nは1～8の整数である。)

一般式 4



(式中、R⁸ は水素原子またはメチル基を示し、R⁹ は炭素数2～8のアルキレン基を示し、R¹⁰ は水素原子またはメチル基を示す。pは1～8の整数である。)

ロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレートなどのポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート類； (12) シクロヘキシル (メタ) アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタジエニル (メタ) アクリレート、ボルニル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、トリシクロデカニル (メタ) アクリレートなどのシクロアルキル (メタ) アクリレート類； (13) ベンジル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、および下記一般式2～一般式4で表される化合物などの (メタ) アクリレート類；

【0016】

【化2】

の整数である。)

【0017】

【化3】

【0018】

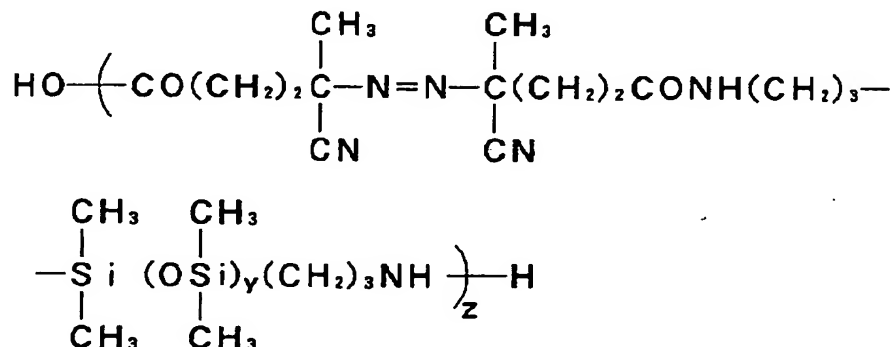
【化4】

【0019】 (14) アクリロイルモルフォリン、ジアセトン (メタ) アクリルアミド、イソブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、ジメチルアミノエチル (メ

タ) アクリルアミド、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、tert-オクチル (メタ) アクリルアミド、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジエチル (メタ) アクリルアミドなどの (メタ) アクリルアミド類; (15) クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸プロピル、クロトン酸ブチル、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸エチル、ケイ皮酸プロピル、ケイ皮酸ブチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチルなどの不飽和カルボン酸エステル類;

【0020】(16) (メタ) アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -クロロメチルアクリロニトリル、 α -メトキシアクリロニトリル、 α -エトキシアクリロニトリル、クロトン酸ニトリル、ケイ皮酸ニトリル、イタコン酸ジニトリル、マレイン酸ジニトリル、フマル酸ジニトリルなどの不飽和ニトリル類; (17) 2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、3-ヒドロキシブチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテルなどの水酸基含有ビニルエーテル類; (18) 2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、4-ヒドロキシブチルアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテルなどの水酸基含有アリルエーテル類; (19) N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-カプロラクタムなどのN-ビニルラクタム類; その他を挙げることができる。なかでも、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシブチルビニルエーテルが好ましく用

一般式 5



式中、 $y=10\sim500$ 、 $z=1\sim50$ である。(c)成分として使用することのできる化合物の市販品としては、例えば「VPS-0501」、「VPS-1001」(以上、和光純薬工業社製)などを挙げることができる。

【0024】上記の(a)成分、(b)成分および

いられる。これらの化合物は、単独で、または2種以上を併用することができる。さらに上記単量体の他に、エポキシ基、イソシアネート基、その他の各種の官能基を含有する単量体を共重合することにより、官能基を有する特定フッ素系重合体を得ることができる。

【0021】上記の単量体化合物のうち、特定のフッ素系重合体を得るための重合反応における収率を高くする点からは、アルキルビニルエーテル類、シクロアルキルビニルエーテル類、またはカルボン酸ビニルエステル類が好適に使用される。一方、特定のフッ素系重合体中におけるフッ素含量を高くする点からは、例えばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどの低分子量単量体を用いることが好ましい。さらに、硬化性樹脂組成物の硬化後の薄膜の硬度を高くし、屈折率を低いものとするためには、イソプロピルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、ピバリン酸ビニルなどの分岐状単量体、シクロヘキシルビニルエーテルなどの脂環式単量体を使用することが有効である。

【0022】(c)成分のアゾ基含有ポリシロキサン化合物は、 $-\text{N}=\text{N}-$ で示される熱解裂容易なアゾ基を含有すると共に、前記一般式1で表されるポリシロキサンセグメントを有する化合物であり、例えば特開平6-93100号公報に記載された方法により製造することのできるものである。(c)成分の具体例としては、下記一般式5で表される化合物を挙げることができる。

【0023】

【化5】

(c)成分の好ましい組み合わせは、例えば、(1)フロロオレフィン/アルキルビニルエーテル/ポリジメチルシロキサン単位、(2)フロロオレフィン/パーフロロ(アルキルビニルエーテル)/アルキルビニルエーテル/ポリジメチルシロキサン単位、(3)フロロオレフィン/パーフロロ(アルコキシアルキル)ビニルエーテ

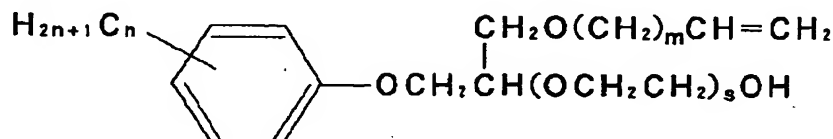
ル／アルキルビニルエーテル／ポリジメチルシロキサン単位、(4) フロロオレフィン／(パーフロロアルキル) ビニルエーテル／アルキルビニルエーテル／ポリジメチルシロキサン単位、(5) フロロオレフィン／(パーフロロアルコキシアルキル) ビニルエーテル／アルキルビニルエーテル／ポリジメチルシロキサン単位である。

【0025】本発明の特定のフッ素系重合体において、

(a) 成分に由来する構造単位は20～70モル%、好ましくは25～65モル%、さらに好ましくは30～60モル%である。(a) 成分に由来する構造単量体の割合が20モル%未満では、得られる特定フッ素系重合体中のフッ素含量が過少となりやすく、得られる硬化性樹脂組成物の硬化物は屈折率が十分に低いものとなる。一方、(a) 成分に由来する構造単位の割合が70モル%を超えると、得られる特定のフッ素系重合体の有機溶剤への溶解性が著しく低下するとともに、得られる硬化性樹脂組成物は、透明性および基材への密着性が小さいものとなる。

【0026】特定のフッ素系重合体において、(b) 成分に由来する構造単位は10～70モル%、好ましくは15～65モル%、さらに好ましくは30～60モル%である。(b) 成分に由来する構造単位の割合が10モル%未満では、特定のフッ素系重合体は有機溶剤への溶解性が劣ったものとなり、70モル%を超えると硬化性樹脂組成物による硬化物は、透明性および低反射率の光

一般式 6



式中、n、mおよびsは繰り返し単位を示し、n=1～20、m=0～4、s=3～50であることが好ましい。(d) 成分として使用することのできる化合物の市販品としては、例えば「アデカリアソープNE-5」、「アデカリアソープNE-10」、「アデカリアソープNE-20」、「アデカリアソープNE-30」、「アデカリアソープNE-40」(以上、旭電化工業社製)などを挙げるができる。

【0030】特定のフッ素系重合体において、(d) 成分由来の構成単位の割合は、通常0～10モル%であり、好ましくは0.1～5モル%である。この割合が10モル%を超えると、得られる硬化性樹脂組成物が粘着性を帯びたものとなるために取り扱いが困難となり、塗布剤として使用する場合に耐湿性が低下する。

【0031】(d) 成分を含有する場合の好ましい組み合わせは次のとおりである。(1) フロロオレフィン／アルキルビニルエーテル／ポリジメチルシロキサン単位／ノニオン性反応性乳化剤、(2) フロロオレフィン／

学特性が悪化したものとなる。

【0027】(c) 成分のアゾ基含有ポリシロキサンは、それ自体が熱ラジカル発生剤であり、特定のフッ素系重合体を得るための重合反応において重合開始剤としての作用を有するが、他のラジカル開始剤を併用することもできる。特定のフッ素系重合体における(c) 成分に由来する構造単位の割合は、一般式1で表されるポリシロキサンセグメントが0.1～20モル%、好ましくは0.1～15モル%、さらに好ましくは0.1～10モル%となる割合である。一般式1で表されるポリシロキサンセグメントの割合が20モル%を超える場合には、得られる特定のフッ素系重合体は透明性に劣ったものとなり、また塗布剤として用いる場合には塗布時にハジキなどが発生し易くなる。

【0028】本発明においては、上記(a)～(c)成分以外に、さらに(d) 成分として反応性乳化剤を単量体成分として用いることが好ましい。この(d) 成分を用いることにより、特定のフッ素系重合体を塗布剤として使用する場合に、良好な塗布性およびレベリング性を得ることができる。この反応性乳化剤としては、特にノニオン性反応性乳化剤を用いることが好ましい。ノニオン性反応性乳化剤の具体例としては、例えば下記一般式6で示される化合物を挙げるができる。

【0029】

【化6】

パーフロロ(アルキルビニルエーテル)／アルキルビニルエーテル／ポリジメチルシロキサン単位／ノニオン性反応性乳化剤、(3) フロロオレフィン／パーフロロ(アルコキシアルキル) ビニルエーテル／アルキルビニルエーテル／ポリジメチルシロキサン単位／ノニオン性反応性乳化剤、(4) フロロオレフィン／(パーフロロアルキル) ビニルエーテル／ポリジメチルシロキサン単位／ノニオン性反応性乳化剤、(5) フロロオレフィン／(パーフロロアルコキシアルキル) ビニルエーテル／アルキルビニルエーテル／ポリジメチルシロキサン単位／ノニオン性反応性乳化剤。

【0032】本発明において特定のフッ素系重合体を製造するための重合様式としては、ラジカル重合開始剤を用いる、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法または溶液重合法のいずれをも用いることができ、重合操作としても、回分式、半連続式または連続式の操作などから適宜のものを選択することができる。

【0033】(c) 成分と併用することができるラジカ

BEST AVAILABLE COPY

ル重合開始剤としては、例えば(1)アセチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド類；(2)メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイドなどのケトンパーオキサイド類；(3)過酸化水素、tert-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイドなどのハイドロパーオキサイド類；(4)ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド類；(5)tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシビバレートなどのパーオキシエステル類；(6)アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルなどのアゾ系化合物類；(7)過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩類；その他を挙げることができる。

【0034】上記のラジカル重合開始剤の具体例としては、例えば、パーフロロエチルアイオダイド、パーフロロプロピルアイオダイド、パーフロロブチルアイオダイド、(パーフロロブチル)エチルアイオダイド、パーフロロヘキシルアイオダイド、2-(パーフロロヘキシル)エチルアイオダイド、パーフロロヘプチルアイオダイド、パーフロロオクチルアイオダイド、2-(パーフロロオクチル)エチルアイオダイド、パーフロロデシルアイオダイド、2-(パーフロロデシル)エチルアイオダイド、ヘプタフロロ-2-ヨードプロパン、パーフロロ-3-メチルブチルアイオダイド、パーフロロ-5-メチルヘキシルアイオダイド、2-(パーフロロ-5-メチルヘキシル)エチルアイオダイド、パーフロロ-7-メチルオクチルアイオダイド、2-(パーフロロ-7-メチルオクチル)エチルアイオダイド、パーフロロ-9-メチルデシルアイオダイド、2-(パーフロロ-9-メチルデシル)エチルアイオダイド、2, 2, 3, 3-テトラフロロプロピルアイオダイド、1H, 1H, 5H-オクタフロロペンチルアイオダイド、1H, 1H, 7H-ドデカフロロヘプチルアイオダイド、テトラフロロ-1, 2-ジヨードエタン、オクタフロロ-1, 4-ジヨードブタン、ドデカフロロ-1, 6-ジヨードヘキサノンなどのヨウ素含有フッ素化合物を挙げることができる。ヨウ素含有フッ素化合物は単独で、または上記の有機過氧化物、アゾ系化合物あるいは過硫酸塩と併用することができる。これら(c)成分と併用できるラジカル重合開始剤のなかでも、特にジラウロイルパーオキサイドが好ましく用いられる。

【0035】特定のフッ素系重合体を得るための重合反応は、溶剤を用いた溶剤系で行うことが好ましい。ここに、好ましい有機溶剤としては、例えば、(1)酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸セロソルブなどのエステル類；(2)アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シ

クロヘキサノンなどのケトン類；(3)テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；(4)N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；(5)トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；その他を挙げることができる。さらに必要に応じて、アルコール類、脂肪族炭化水素類などを混合使用することもできる。なかでも、各成分の溶解性の点から、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン等が好ましく用いられる。

10 【0036】上記のようにして得られる特定のフッ素系重合体は、その重合反応で得られた反応溶液をそのまま硬化性樹脂組成物として使用することが可能な場合もあるが、重合反応溶液に対して適宜の後処理を行うことも自由である。この後処理としては、例えば重合反応溶液を、アルコールなどよりなる当該特定のフッ素系重合体の不溶化溶剤に滴加して当該特定のフッ素系重合体を凝固させる精製方法に代表される一般的な再沈殿処理を行うことができ、次いで、得られる固形の共重合体を溶剤に溶解させることにより、特定のフッ素系重合体の溶液を調製することができる。また、重合反応溶液から残留モノマーを除去したものを、そのまま特定のフッ素系重合体の溶液として使用することもできる。

【0037】<変性された特定のフッ素系重合体>本発明の組成物を構成する特定のフッ素系重合体よりなる

(A)成分は、架橋性官能基が導入されることにより変性された共重合体(以下、「架橋性官能基含有共重合体」ともいう。)であつてもよく、あるいは光重合性基が導入されることにより変性された共重合体(以下、「光重合性基含有共重合体」ともいう。)であつてもよい。

【0038】(1)架橋性官能基含有共重合体

架橋性官能基含有共重合体は、前記(b)成分として、架橋性官能基を含有する共重合性単量体を用いることにより、得ることができる。ここに、架橋性官能基としては、例えば水酸基、カルボキシル基、ジカルボン酸の無水物基、エポキシ基、アミノ基、加水分解性シリル基、シラノール基、イソシアネート基、チオール基などを挙げることができる。

【0039】架橋性官能基を含有する共重合性単量体の好適な具体例としては、例えばヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどの水酸基を含有する単量体、ビニル酢酸、クロトン酸、ケイ皮酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、(メタ)アクリル酸などのカルボキシル基を含有する単量体、無水マレイン酸、無水フタル酸などのジカルボン酸の無水物基を含有する単量体、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、クロトン酸グリシジルエステル、マレイン酸メチルグリシジルエステルなどのエポキシ基を含有する単量

体、ビニルトリメトキシシランなどの加水分解性シリル基を含有する単量体等を挙げることができる。特定のフッ素系重合体 (A) として架橋性官能基含有重合体を使用し、後述する架橋性化合物を添加して本発明の組成物を調製することにより、当該組成物によって形成される硬化被膜に架橋構造を導入することができるので、当該硬化被膜は、高い硬度を有し、耐溶剤性や耐薬品性などが更に優れたものとなる。

【0040】 (2) 光重合性基含有共重合体：光重合性基含有共重合体は、前記架橋性官能基含有共重合体に、その架橋性官能基と反応可能な基および光重合性基を含有する化合物とを反応させ、光重合性基を共重合体に導入することにより、得ることができる。ここに、光重合性基としては、例えば (メタ) アクリロイル基、アルケニル基、シンナモイル基、シンナミリデンアセチル基、ベンザルアセトフェノン基、スチリルピリジン基、 α -フェニルマレイミド基、フェニルアジド基、スルフォニルアジド基、カルボニルアジド基、ジアゾ基、 α -キノンジアジド基、フリルアクリロイル基、クマリン基、ピロン基、アントラセン基、ベンゾフェノン基、スチルベン基、ジチオカルバメート基、キサンテート基、1, 2, 3-チアジアゾール基、シクロプロペン基、アザジオキサビシクロ基などを挙げることができ、これらは1種のみでなく2種以上であってもよい。これらのうち、(メタ) アクリロイル基およびシンナモイル基が好ましく、特に好ましくは (メタ) アクリロイル基である。

【0041】光重合性基含有共重合体を調製するための具体的な方法としては、下記の方法を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

- ① 水酸基を含有してなる架橋性官能基含有共重合体に、(メタ) アクリル酸クロリドを反応させてエステル化する方法、
- ② 水酸基を含有してなる架橋性官能基含有共重合体に、イソシアネート基を含有する (メタ) アクリル酸エステルを反応させてウレタン化する方法、
- ③ エポキシ基を含有してなる架橋性官能基含有共重合体に、(メタ) アクリル酸を反応させてエステル化する方法、
- ④ カルボキシル基を含有してなる架橋性官能基含有共重合体に、エポキシ基を含有する含有 (メタ) アクリル酸エステルを反応させてエステル化する方法。

【0042】特定のフッ素重合体すなわち (A) 成分として光重合性基含有重合体を使用して得られる本発明の組成物によれば、この組成物から得られる塗膜に放射線を照射することにより、(B) 成分および後述する

(D) 成分の光重合反応と共に (A) 成分の光重合反応が起こる結果、形成される硬化被膜は架橋構造が導入されたものとなり、当該硬化被膜は、高い硬度を有し、耐溶剤性や耐薬品性などが更に優れたものとなる。

【0043】(A) 成分は、硬化物の光学特性、組成物

の塗布性、塗膜の耐擦傷性を適度に維持する観点から、組成物の合計量を100重量%としたとき (以下、「特定条件下」という。)、好ましくは1~80重量%、特に好ましくは3~80重量%となる割合で配合される。

【0044】本発明の組成物の (B) 成分である多官能性 (メタ) アクリレート化合物は、1分子中に (メタ) アクリロイル基を2個以上、好ましくは3~10個、更に好ましくは3~6個含有するものである。このような化合物の具体例としては、例えば、(1) エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレートなどのアルキレングリコールジ (メタ) アクリレート類；(2) トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリヒドロキシエチルトリ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパントラ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレートなどの多価アルコールのポリ (メタ) アクリレート類；(3) イソシアヌレートトリ (メタ) アクリレート、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートジ (メタ) アクリレート、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートトリ (メタ) アクリレートなどのイソシアヌレート

のポリ (メタ) アクリレート類；
【0045】(4) トリシクロデカンジエリルジメチルジ (メタ) アクリレートなどのシクロアルカンのポリ (メタ) アクリレート類；(5) ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加体のジ (メタ) アクリレート、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加体のジ (メタ) アクリレート、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加体のジ (メタ) アクリレート、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加体のジ (メタ) アクリレート、水添ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加体のジ (メタ) アクリレート、水添ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加体のジ (メタ) アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルと (メタ) アクリル酸とから得られる (メタ) アクリレートなどのビスフェノールAの (メタ) アクリレート誘導体類；

(6) 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-オクタフロロオクタンジ (メタ) アクリレート、3-(2-パーフロロヘキシル) エトキシ-1, 2-ジ (メタ) アクリロイルプロパン、N-n-プロピル-N-2, 3-ジ (メタ) アクリロイルプロピルパーフロロオクチルスルホンアミドなどの含フッ素 (メタ) アクリレート類を挙げる

ことができる。これらは、単独または2種以上を組み合わせ使用することができる。これらのうち、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートが特に好ましい。

【0046】(B)成分の配合割合は、特定条件下、10～70重量%となる割合であることが好ましく、特に20～60重量%であることが好ましい。この割合が10重量%未満の場合には、硬化物の硬度や耐擦傷性が十分でなく、70重量%を超えると組成物の屈折率が高くなって反射防止効果が不十分となる。

【0047】本発明の組成物に用いられる(C)成分としての放射線重合開始剤の具体例としては、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モリフォリノプロパン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モリフォリノフェニル)ブタン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オンなどを挙げることができる。これらの化合物は、単独あるいは2種以上を併用することができる。これらの化合物のうち、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モリフォリノプロパン-1-オン、ジエチルチオキサントンなどが好ましい。

【0048】(C)成分が配合されることにより、得られる組成物は十分な硬化性を有するものとなるが、

(C)成分の過剰の配合は経済的でないばかりか硬化物を脆化させる原因ともなるので、(C)成分の配合割合は、特定条件下、0.1～10重量%であることが好ましく、特に0.2～5重量%であることが好ましい。

【0049】本発明の硬化性樹脂組成物は、上記の

(A)成分、(B)成分および(C)成分に、さらに硬化物の特性を向上させる目的で、分子中に不飽和基を1個有する化合物(但し、(A)成分、(B)成分および

(C)成分以外のもの。)よりなる(D)成分を配合す

ることができる。(D)成分として、特に官能基を有するものを使用すると、基材との密着性が向上するために好ましい。(D)成分としては、1分子中に(メタ)アクリロイル基を1個含有する化合物および(B)成分と共重合可能なその他の重合性モノマーを挙げることができる。

【0050】(D)成分の具体例としては、前記特定のフッ素系重合体(A)成分中の構成成分である(a)成分、(b)成分として例示された化合物や、2, 2, 2-トリフロロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフロロプロピル(メタ)アクリレート、2-(パーフロロブチル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフロロヘキシル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフロロオクチル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフロロデシル)エチル(メタ)アクリレートなどのフッ素含有(メタ)アクリル酸エステル類などを挙げることができる。これらの共重合性単量体は、単独または2種以上を組み合わせ使用することができる。さらに、硬化物の屈折率を低く維持する観点からはフッ素含有(メタ)アクリレートを、また組成物全体の相溶性を高めると共に塗膜の基材への密着力を高める観点からはN-ビニルラクタムを使用することが特に好ましく、このような化合物の具体例としては、ヘプタデカフロロデシル(メタ)アクリレート、オクタフロロペンチル(メタ)アクリレート、テトラフロロプロピル(メタ)アクリレート、トリフロロエチル(メタ)アクリレート、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-カプロラクタムなどが挙げられる。

【0051】(D)成分は、特定条件下、0～20重量%、好ましくは0～10重量%となる割合で配合される。この割合が過剰の場合は、硬化被膜の硬度が低いものとなる傾向がある。また、(B)成分と(D)成分の合計量の割合は、特定条件下、20～80重量%とすることが好ましい。

【0052】本発明の硬化性樹脂組成物は、特定フッ素系重合体と、重合性単量体、放射線重合開始剤を有機溶剤下で攪拌等により均一化させることにより、得ることができる。本発明の硬化性樹脂組成物は、これらの混合物をそのまま用いることもできるし、必要に応じて各種の添加剤を配合して使用することもできる。

【0053】＜含フッ素重合体＞本発明の硬化性組成物には、均一な塗布膜が得られてしかも当該硬化膜の基材に対する密着性を向上させるために、特定フッ素系重合体以外のフッ素原子を含有する重合体(以下、単に「含フッ素重合体」という。)を添加することが好ましい。含フッ素重合体は、特定フッ素系重合体を構成する

(a)成分として用いられるものと同様のフッ素含有オレフィン化合物を、ラジカル重合開始剤の存在下において、単独で重合させることにより、あるいは必要に応じて(b)成分として用いられるものと同様の当該フッ素

含有オレフィン化合物と共重合可能な他の単量体、および/または(d)成分として用いられるものと同様の反応性乳化剤と共に共重合させることによって得ることができる。

【0054】特に好ましい具体的組成の例として、下記を挙げることができる。(1)フッ化ビニリデン/テトラフロロエチレン/ヘキサフロロエチレンの共重合体、

(2)フロロオレフィン/アルキルビニルエーテル、

(3)フロロオレフィン/パーフロロ(アルキルビニルエーテル)/アルキルビニルエーテル、(4)フロロオレフィン/パーフロロ(アルコキシアルキル)ビニルエーテル/アルキルビニルエーテル、(5)フロロオレフィン/(パーフロロアルキル)ビニルエーテル/アルキルビニルエーテル、(6)フロロオレフィン/(パーフロロアルコキシアルキル)ビニルエーテル/アルキルビニルエーテル上記(1)の例は、(B)成分や溶剤との相溶性が高く、耐擦傷性が良好な点で特に好ましいものであり、上記の(2)~(6)の例は、各種官能基をポリマー中に導入して基材に対する密着性などの特性が改良される点で好ましいものである。上記(1)として使用する化合物の市販品としては、「KYNAR ADS」(エルフ・アトケム社製)を挙げることができる。

【0055】<各種添加剤>本発明の硬化性樹脂組成物には、当該硬化性樹脂組成物の塗布性および硬化後の薄膜の物性の改善、塗膜に対する感光性の付与、その他を目的として、例えば顔料または染料などの着色剤、老化防止剤や紫外線吸収剤などの安定化剤、架橋性化合物、熱酸発生剤、光酸発生剤、界面活性剤、溶剤、重合禁止剤などの各種の添加剤を含有することができる。特に、形成される硬化膜の硬度および耐久性の改善を目的として、架橋性化合物を添加することが好ましい。これらの使用にあたっては、本発明の硬化性樹脂組成物の硬化後の透明性を低下させず、かつその溶液に均一に溶解するものを選択するのが好ましい。

【0056】<顔料または染料等の着色剤>本発明の硬化性樹脂組成物に配合することができる着色剤としては、例えば、(1)アルミナ白、クレー、炭酸バリウム、硫酸バリウム等の体質顔料；(2)亜鉛華、鉛白、黄白、群青、酸化チタン、クロム酸亜鉛、ベンガラ、カーボンブラック等の無機顔料；(3)プリリアントカーミン6B、パーマネントレッド6B、パーマネントレッドR、ベンジジンイエロー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の有機顔料；(4)マゼンタ、ローダミン等の塩基性染料；(5)ダイレクトスカレット、ダイレクトオレンジ等の直接染料；(6)ローセリン、メタニルイエロー等の酸性染料；その他を挙げることができる。

【0057】<老化防止剤、紫外線吸収剤等の安定化剤>本発明の硬化性樹脂組成物に配合することができる老

化防止剤、紫外線吸収剤としては、公知のものを使用することができる。老化防止剤の具体例としては、例えばジ-tert-ブチルフェノール、ピロガロール、ベンゾキノン、ヒドロキノン、メチレンブルー、tert-ブチルカテコール、モノベンジルエーテル、メチルヒドロキノン、アミルキノン、アミロキシヒドロキノン、n-ブチルフェノール、フェノール、ヒドロキノンモノプロピルエーテル、4, 4'-[1-(4-(1-(4-ヒドロキシフェニル))-1-メチルエチル)フェニル]エチリデンジフェノール、1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン、ジフェニルアミン類、フェニレンジアミン類、フェノチアジン、メルカプトベンズイミダゾールなどを挙げることができる。

【0058】また紫外線吸収剤の具体例としては、例えばフェニルサリシレートに代表されるサリチル酸系紫外線吸収剤、ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤等の各種プラスチックの添加剤として使用される紫外線吸収剤を利用することができる。

【0059】<架橋性化合物>本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、他の架橋性化合物を配合することにより、当該組成物から形成される被膜の硬度を改善することもできる。架橋性化合物の具体例としては、例えば各種アミノ化合物や、ペンタエリスリトール、ポリフェノール、グリコール等の水酸基含有化合物、その他を挙げることができる。架橋性化合物として用いられるアミノ化合物は、フッ素系重合体中に存在する水酸基またはエポキシ基と反応可能なアミノ基、例えばヒドロキシアルキルアミノ基及びアルコキシアルキルアミノ基のいずれか一方または両方を合計で2個以上含有する化合物であり、具体的には、例えばメラミン系化合物、尿素系化合物、ベンゾグアナミン系化合物、グリコールウリル系化合物等を挙げることができる。硬化性樹脂組成物100重量部に対する架橋性化合物の使用量は50重量部以下であり、好ましくは0~30重量部である。この架橋性化合物の使用割合が50重量部を越えると、硬化物が脆く膜強度が低下し、かつ屈折率も高くなるために好ましくない。

【0060】<熱酸発生剤>本発明の硬化性樹脂組成物に配合することができる熱酸発生剤は、当該硬化性樹脂組成物の塗膜を紫外線照射により硬化した後、加熱して更に塗膜の架橋を促進させる場合に、その加熱条件をより穏和なものに改善することができる物質であり、当該硬化性樹脂組成物中に酸によって硬化が促進される成分を配合した場合などに添加すると効果的である。この熱酸発生剤の具体例としては、例えば各種脂肪酸スルホン酸とその塩、安息香酸、フタル酸等の各種芳香族カルボ

ン酸とその塩、アルキルベンゼンスルホン酸とそのアンモニウム塩、各種金属塩、リン酸や有機酸のリン酸エステル等を挙げることができる。

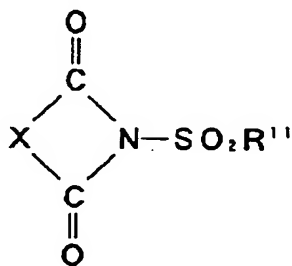
【0061】＜光酸発生剤＞本発明の硬化性樹脂組成物に配合することのできる光酸発生剤は、当該硬化性樹脂組成物中に酸によって硬化が促進される成分を配合した場合に、その硬化反応を開始・促進させることができる物質である。この光酸発生剤としては、例えば、(1) ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等の各種オニウム塩；(2) β -ケトエステル、 β -スルホンルスルホンとこれらの α -ジアゾ化合物用のスルホン化合物；(3) アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等のスルホン酸エステル類；(4) 下記一般式7で示されるスルホンイミド化合物類；

(5) 下記一般式8で示されるジアゾメタン化合物類；その他を挙げることができる。光酸発生剤は、単独で、または2種以上を併用することができ、さらに前記熱酸発生剤と併用することもできる。

【0062】

【化7】

一般式 7



式中、Xはアルキレン基、アリレン基、アルコキシレン基などの2価の基を示し、 R^{11} はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基などの1価の基を示す。

【0063】

【化8】

一般式 8



式中、 R^{12} および R^{13} は、互いに同一でも異なってもよく、アルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基などの1価の基を示す。

【0064】＜重合禁止剤＞本発明の硬化性樹脂組成物に配合することのできる熱重合禁止剤としては、例えば、ピロガロール、ベンゾキノン、ヒドロキノン、メチレンブルー、tert-ブチルカタコール、モノベンジ

ルエーテル、メチルヒドロキノン、アミルキノン、アミロキシヒドロキノン、n-ブチルフェノール、フェノール、ヒドロキノンモノプロピルエーテル、4, 4'-[1-[4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェニル]エチリデン]ジフェノール、1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン等を挙げることができる。この熱重合禁止剤の使用割合は、硬化性樹脂組成物100重量部に対して好ましくは5重量部以下である。

【0065】＜界面活性剤＞本発明の硬化性樹脂組成物には、当該硬化性樹脂組成物の塗布性を改善する目的で界面活性剤を配合することができる。この界面活性剤としては公知のものを使用することができ、具体的には、例えば各種アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤を利用することができるが、特に硬化膜が優れた強度を有し、しかも良好な光学特性を有するものとするために、フッ素系界面活性剤を用いることが好ましい。界面活性剤の使用割合は、硬化性樹脂組成物100重量部に対して好ましくは5重量部以下である。

【0066】＜溶剤＞本発明の硬化性樹脂組成物は、特定のフッ素系重合体の製造に用いた溶剤による溶液状で得られ、通常、溶剤を必須成分として含むものである。また、硬化性樹脂組成物の塗布性を改善すること、その他の目的で、別途溶剤を添加し配合することができる。本発明の硬化性樹脂組成物に含有される好ましい溶剤としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類を挙げることができる。これらの溶剤は単独で、あるいは組み合わせで使用することができる。さらに、本発明の硬化性樹脂組成物の溶液には、特定のフッ素系重合体を溶解しない溶剤、例えば水、アルコール類、エーテル類などの貧溶剤を、特定のフッ素系重合体が析出しない範囲で併用することができる。これにより、当該硬化性樹脂組成物の溶液が良好な保存性と好ましい塗布性を有するものとなる場合がある。このような貧溶媒としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、tert-ブチルアルコールを挙げることができる。

【0067】＜塗膜の形成方法＞本発明の硬化性樹脂組成物は、溶液状として各種の基材に塗布することが可能であり、特に基材が透明基材の場合には優れた反射防止膜が形成される。ここに透明基材としては、具体的に、例えば無機ガラスの他、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、スチリル樹脂、アリレート樹脂、ノルボルナン樹脂、トリアセチルセルロースなどの各種透明プラスチック板、フィルム等を挙げることができる。塗布方法としては公知の方法を使用することができ、特にコーター法、ディッピング法、印刷法などの

各種の方法を適用することができる。本発明の特徴である硬化膜の耐久性を確実に得るためには、紫外線硬化を不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

【0068】

【実施例】以下、本発明の実施の形態を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限りこれらの実施例に何ら制約されるものではない。なお、以下において「部」および「%」は特にことわらない限り、それぞれ重量部および重量%を示す。

<製造例1>

<特定フッ素系重合体の製造>内容積1.5リットルの電磁攪拌機付きステンレス製オートクレーブを窒素ガスで十分置換した後、酢酸エチル600g、パーフロロ(プロピルビニルエーテル)(FPVE)91.5g、エチルビニルエーテル(EVE)57.9g、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル(HEVE)30.3g、ノニオン性反応性乳化剤「アデカリアソープNE-30」(旭電化工業社製)60.0g、アゾ基含有ポリジメチルシロキサン「VPS-1001」(和光純薬工業社製)5.0gおよびジラウロイルパーオキサイド(LPPO)1.5gを仕込み、ドライアイス-メタノールで-50℃まで冷却した後、再度窒素ガスで系内の酸素を除去した。次いでヘキサフロロプロピレン(HFP)144.4gを仕込み、昇温を開始した。オートクレーブ内の温度が60℃に達した時点での圧力は4.7kgf/cm²を示した。その後60℃で25時間攪拌下に反応を継続し、圧力が2.5kgf/cm²に低下した時点でオートクレーブを水冷し、反応を停止させた。室温に達した後、未反応モノマーを放出させてオートクレーブを開放し、ポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶

液をメタノールに投入しポリマーを析出させた後メタノールにて洗浄し、50℃にて真空乾燥を行って306gのフッ素系共重合体A1を得た。表1に、このフッ素系共重合体A1を得るための単量体の仕込み量、収量、重合転化率および固形分濃度を示す。

【0069】このフッ素系共重合体A1をテトラヒドロフラン(THF)に溶解して調製した0.5%溶液を用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりポリスチレン換算による数平均分子量を求めたところ、38000であった。さらに示差熱分析法(DSC)によるガラス転移温度(Tg)、アリザリンコンプレクス法によるフッ素含量、および無水酢酸を用いたアセチル化法による水酸基価をそれぞれ測定した。また、¹H-NMR、¹³C-NMRの両NMR分析、元素分析を行い、さらにフッ素含量、水酸基価および600℃での焼成後の残重量から無機シリカ分を測定し、これらの結果からフッ素系共重合体A1を構成する各単量体成分の割合を求めた。結果は表2のとおりである。

【0070】<製造例2~3、比較製造例1~2>各単量体の種類および仕込み量を表1に示したように変更したこと以外は、製造例1と同様にしてフッ素系共重合体A2およびA3、比較用共重合体B1およびB2を調製した。また、これらの共重合体を構成する各単量体成分の割合および物性は表2のとおりである。なお、比較製造例1は、(c)成分のアゾ基含有ポリシロキサン化合物を含有しない点で(A)成分でないものであり、また比較製造例2はフッ素含量が過小である点で(A)成分でないものである。

【0071】

【表1】

<単量体仕込み量>

			製 造 例			比較製造例	
			1	2	3	1	2
	重合体		A 1	A 2	A 3	B 1	B 2
仕 込 み 量	(a)	HFP	144.4	234.4	195.0	196.8	
		FPVE	91.5		79.1	32.3	
		FPOPVE		86.4			
		CTFE					209.4
	(b)	EVE	57.9		74.4	61.3	
		HEVE	30.3				
		HBVE		18.6	17.1	42.4	49.8
		iso-BVE		92.1			28.1
		CHVE			4.9		103.8
		VPi		20.4			
		VAc			21.7		
	(c)	VPS-1001	5.0	1.0	7.0		3.0
	(g)	NE-10		14.3			
		NE-30	60.0		21.4		
	熱重合開始剤	LPO	1.5	2.0		1.5	1.5
収量 (g)			306	328	299	242	224
重合転化率 (%)			78	70	71	72	57
固形分濃度 (%)			30.9	34.3	29.3	25.9	22.6

【0072】

【表 2】

BEST AVAILABLE COPY

<共重合体組成>

			製 造 例			比較製造例	
	重合体		A 1	A 2	A 3	B 1	B 2
単 量 体 成 分 (モル%)	(a)	HFP	36.7	46.2	40.0	35.6	
		FPVE	14.1		9.7	14.6	
		FPOPVE		5.9			
		CTFE					52.1
	(b)	EVE	34.2		31.7	35.5	
		HEVE	12.1				
		HBVE		6.9	5.1	14.3	12.4
		iso-BVE		33.2			8.8
		CHVE			2.0		24.9
		VP i		6.1			
		V A c			8.0		
	(d)	NE-10		0.7			
		NE-30	0.7		0.5		
(c) 成分による構造単位 (モル%)			2.2	1.0	3.0	0	1.8
数平均分子量			38000	31000	31000	50000	24000
フッ素含量			50.0	51.5	50.3	52.4	26.0
水酸基価 (KOHmg/g)			48	30	24	62	60
ガラス転移点 (℃)			28	23	29	24	39

【0073】実施例1

<硬化性樹脂組成物の調製>製造例1で得られた特定フッ素系重合体32.0gを、2F/4F/6F共重合体「KYNAR ADS」(エルフ・アトケム社製)の32.0g、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA)の29.0g、N-ビニルピロリドン(VP)の4.5g、放射線重合開始剤「イルガキュア907」(Irg. 907)(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)の2.0g、ジエチルチオキサントン(DETX)の0.5gと共に、メチルイソブチルケトン(MIBK)の900g中に溶解し、室温にて2時間攪拌下で溶解させることにより、有効濃度10%の硬化性樹脂組成物の溶液を得た。

【0074】<硬化性樹脂組成物の塗膜の形成および評価>

屈折率の測定

光学特性評価として、上記の硬化性樹脂組成物のMIBK溶液を、スピンコーターによりシリコンウェーハー上に乾燥後の厚みが約0.1μmとなるように塗布して得られた試料について、エリプソメーターを用いて25℃での波長539nmにおける屈折率(n_D^{25})を測定した。

鉛筆硬度の測定

JIS K5400に準拠して鉛筆硬度を測定した。

【0075】透過率・反射率の測定

前記硬化性樹脂組成物を用い、ポリエチレンテレフタレ

ートフィルムにバーコーターにて塗膜を形成した後、窒素雰囲気下で1J/cm²の紫外線を照射して積層フィルムを成形した。このフィルムを試料として波長340~700nmの光の透過率を測定した。さらにこのフィルムの裏面に艶消し黒スプレー「即乾アクリルラッカー スプレー 艶消しブラック」(カンペアピオ(株)社製)を塗布して乾燥させた。このフィルムを試料として、直径60mm積分球付き分光光度計「U-3410型」(日立製作所製)を用いて反射率の測定を行った。

【0076】密着性の測定

塗膜の基材への密着性の評価として、上記の硬化膜が形成されたフィルムを試料として、耐擦傷性テストを実施した。すなわち、「キムワイプ」(十條キンバリー社製)を用いて硬化膜の表面を荷重1kg/cm²の条件で25回繰り返してこすり、当該表面における傷の発生の有無を目視で確認した。そして、硬化膜の剥離や傷の発生が認められないのを「○」、硬化膜の一部に剥離が生じ、または硬化膜の表面に筋状の傷が発生したものを「×」と評価した。さらに純水の接触角を測定した。以上の結果を表4に示す。

【0077】実施例2~6および比較例1~4

実施例1において、組成物の内容を表3に示すものに変えたこと以外は実施例1と同様にして硬化性樹脂組成物を製造した。これらの硬化性樹脂組成物を上記と同様にして硬化膜を形成し、各種物性を測定した。結果を表4に示す。ここに、比較例1、比較例3および比較例4は

本発明に必須の (A) 成分を含有しないものであり、比較例 2 は本発明に必須の (B) 成分を含有しないものである。

【0078】

【表 3】

<組成物仕込量>

			実 施 例						比 較 例			
			1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
混 合 組 成 (重量部)	(A) 成分	種類 仕込量	A 1 32.0	A 1 60.0	A 2 70.0	A 2 20.0	A 3 15.0	A 3 40.0		A 1 70.0		
	含フッ素 重合体	KYNAR ADS	32.0			40.0			63.5			
		種類 仕込量					B 1 50.0				B 1 65.0	B 2 65.0
	(B) 成分	DPHA	29.0		27.5	27.5	15.0		30.0		32.5	32.5
		PETA		30.0								
		TMPTA				10.0		22.5				
	(C) 成分	Irg. 907	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		DETX	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	(D) 成分	VP	4.5						4.0	10.0		
		17F		7.5			17.5	35.0		17.5		
	溶剤	MIBK	900	900	900	900	900	900	900	900	900	

【0079】

【表 4】

<各組成物の特性>

	実 施 例						比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
屈折率 (n_D^{25})	1.42	1.41	1.42	1.42	1.40	1.39	1.43	1.40	1.42	1.47
鉛筆硬度	2H	H	2H	H	H	H	2H	2B	2H	H
光線透過率 (%)	95	97	96	96	97	98	95	98	96	91
反射率 (%)	1.9	1.8	1.7	1.8	1.5	1.4	1.9	1.6	1.7	5.4
耐擦傷性テスト	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
接触角 (水) (度)	105	104	105	103	104	110	90	103	98	94

【0080】表中の略号は、下記内容を示す。

(a) 成分

HFP : ヘキサフロロプロピレン
 FPVE : パーフロロ (プロピルビニルエーテル)
 FPOPVE : パーフロロ (プロポキシプロピルビニルエーテル)
 CTFE : クロロトリフロロエチレン

(b) 成分

EVE : エチルビニルエーテル
 HEVE : ヒドロキシエチルビニルエーテル
 HBVE : ヒドロキシブチルビニルエーテル
 iso-BVE : イソブチルビニルエーテル
 CHVE : シクロヘキシルビニルエーテル
 VPi : ビバリン酸ビニル
 VAc : 酢酸ビニル

【0081】(c) 成分

50 VPS-1001 : 前記一般式 5 で表され、数平均分子

BEST AVAILABLE COPY

量が 7~9 万、ポリシロキサン部分の分子量が約 10000 のアゾ基含有ポリジメチルシロキサン (和光純薬工業社製)

(d) 成分

NE-10 : 前記一般式 6 で表され、 $n=9$ 、 $m=1$ 、 $s=10$ であるノニオン性反応性乳化剤「アデカリアソープ NE-10」(旭電化工業社製)、

NE-30 : 前記一般式 6 で表され、 $n=9$ 、 $m=1$ 、 $s=30$ であるノニオン性反応性乳化剤「アデカリアソ

(B) 成分

DPHA : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

PETA : ペンタエリスリトールトリアクリレート

TMPTA : トリメチロールプロパントリアクリレート

【0084】(C) 成分

Irg. 907 : 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モリフォリノプロパン-1-オン (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)

DETX : ジエチルチオキサントン

(D) 成分

VP : N-ビニル-2-ピロリドン

17F : ヘプタデカフルオロデシルアクリレート (溶剤)

MIBK : メチルイソブチルケトン

【0085】

【発明の効果】本発明の硬化性樹脂組成物によれば、優れた透明性、耐久性、防汚性、低屈折率という特性を有する硬化膜が形成される。従って、本発明の硬化性樹脂組成物は、特に反射防止膜、光ファイバー鞘材等の光学

ープ NE-30」(旭電化工業社製)

【0082】(熱重合開始剤)

LPO : ジラウロイルパーオキサイド (含フッ素重合体)

「KYNAR ADS」: フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンの共重合体 (エルフ・アトケム社製)

【0083】

材料の形成、防汚コーティング用材料、またフッ素材料本来の特性である耐候性を活かした塗料用材料、耐候フィルム用材料、コーティング用材料として好適に使用することができる。また、本発明の硬化性樹脂組成物から得られる塗膜は、撥水性、耐候性にも優れ、撥水・防湿用コーティング材料、超耐候性塗料用材料として好適に使用することができる。そして、本発明の硬化性樹脂組成物は、一般的な炭化水素系溶剤に溶解するため、安価で環境に影響の少ない材料を提供することができ、しかも良好な放射線硬化性を示す。

【0086】また、本発明の反射防止膜は、上記の硬化性樹脂組成物から得られる硬化膜よりなり、耐擦傷性に優れており、低い屈折率ならびに可視光に対する優れた透明性を有するため、良好な反射防止効果を発揮するものである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

C08L 83/10

G02B 1/11

// C08F 214/18

C09D 4/06

F I

ターマコード (参考)

C08L 83/10

C08F 214/18

C09D 4/06

G02B 1/10

A

(72)発明者 西川 昭

東京都中央区築地 2 丁目 11 番 24 号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 佐藤 穂積

東京都中央区築地 2 丁目 11 番 24 号 ジェイエスアール株式会社内